

JAN 21 1926

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften

46. Band, 1. und 2. Heft

(Mit 7 Textfiguren)

(Ausgegeben am 23. November 1925)

Wien 1925

Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig
Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien

Druck der Österreichischen Staatsdruckerei

Inhalt

	Seite
Weissenberger G., Schuster F. und Wojnoff K., Über die Molekülverbindungen der Phenole. VII. Das Verhalten der hydrierten Kresole und verwandter Verbindungen	1
Moser L. und Rietschel E., Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen. VI. Mitteilung. Die Bestimmung der Löslichkeit und Empfindlichkeit analytisch verwertbarer Caesium- und Rubidiumkomplexverbindungen	9
Andreasch R., Über Carbamid- und Guanidinderivate der Sulfofettsäuren. (3. Mitteilung)	23
Friedrich A. und Diwald J., Zur Kenntnis des Lignins. (I. Mitteilung.) Über das Lignin des Fichtenholzes	31
Weissenberger G., Schuster F. und Henke R., Über die Molekülverbindungen der Phenole. VIII. Die Lokalisierung des Restvalenzkraftfeldes	47
Weissenberger G., Schuster F. und Henke R., Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. IX. Die Gruppe — CCl ₃	57
Franke A. und Sigmund F., Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Aldehyde. Studien über den Hexahydrobenzaldehyd, Phenylacetaldehyd und Hydrozimtaldehyd	61
Kohn M. und Grün S., Brom- und Bromnitroäther des Pyrogallols. XII. Mitteilung über Bromphenole. (Mit 4 Textfiguren)	75
Kohn M. und Heller M., Über die Austauschbarkeit von Halogenatomen und von Nitrogruppen in einigen Nitrohalogenphenoläthern. XIII. Mitteilung über Bromphenole	91
Kohn M. und Rosenfeld A., Neue Beobachtungen über Halogenphenole. XIV. Mitteilung über Bromphenole. (Mit 2 Textfiguren)	101
Kohn M. und Rosenfeld A., Ein Beitrag zur Kenntnis der Pseudophenole. XV. Mitteilung über Bromphenole. (Mit 1 Textfigur)	119

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Kremann R. und Zechner K.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XLVIII. Mitteilung. Die binären Systeme von Azobenzol mit Säuren. (Mit 1 Textfigur.)
- Kremann R. und Zechner E.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XLIX. Mitteilung. Die binären Systeme von Zimtaldehyd und Salizylaldehyd mit Phenolen.
- Kremann R., Weber G. und Zechner K.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. L. Vorläufig letzte Mitteilung. Die binären Systeme von Säuren und Aminen. (Mit 10 Textfiguren.)
- Kremann R. und Hrasovec A.,** Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. X. Mitteilung. Versuche der Rückdrängung der Diffusion von Metallen in Quecksilber durch Gleichstrom. (Mit 10 Textfiguren.)

Über die Molekülverbindungen der Phenole

VII. Das Verhalten der hydrierten Kresole und verwandter Verbindungen

Von

G. Weißenberger, F. Schuster und K. Wojnoff

(Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jänner 1925)

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Eigenschaften binärer Flüssigkeitsgemische¹ haben wir eine Anzahl neuer Systeme behandelt, als deren eine Komponente die drei isomeren Kresole, beziehungsweise deren Hydrierungsprodukte gewählt waren. Die angewandten Methoden wurden bereits früher beschrieben.

Die drei isomeren Methylzyklohexanole waren von der Riedel-A. G. in Rodleben bei Roßlau (Anhalt) beigestellt worden. Sie waren chemisch rein und entsprachen in ihren physikalischen Konstanten den Anforderungen der Messung.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Dampfdruckwerte der einzelnen Systeme wiedergegeben. Die Versuchstemperatur betrug 15°; c stellt die molare Konzentration dar, p' ist der hypothetische Dampfdruck nach der Raoult-van't Hoff'schen Formel, p der tatsächliche Dampfdruck in Millimetern Quecksilber und Δ bedeutet die Abweichung.

Tabelle 1.
Kresol-Toluol.

c	p'	p	Δ	c	p'	p	Δ
0.5	5.45	8.82	+3.4	7.62	+2.2	8.55	+3.1
1.0	8.15	11.4	3.3	11.3	3.2	11.9	3.8
1.5	9.81	13.5	3.7	13.2	3.4	13.6	3.8
2.0	10.9	14.0	3.1	13.9	3.0	14.3	3.4
2.5	11.8	14.6	2.8	14.4	2.6	14.7	2.9
3.0	12.4	15.0	2.6	14.8	2.4	15.0	2.6
3.5	12.7	15.1	2.4	15.0	2.3	15.2	2.5

Wir haben in einer der vorhergehenden Untersuchungen² das Verhalten der Kresole gegenüber Benzol geprüft und gefunden, daß die binären Systeme aus einem Phenol und dem aromatischen Kohlenwasserstoff positive Dampfdruckkurven geben. Im Sinne der Anschauungen van Laars handelt es sich hier offenbar um normales

¹ Sitzungsber. d. Akad. [2] 133, 187 (1924); ff.

² „ „ „ [2] 133, 281 (1924).

Verhalten zweier Komponenten, von denen die eine, Benzol, normal, die andere, Kresol, jedoch assoziiert ist. Ganz ähnlich verhalten sich die Systeme mit Toluol. Wenn man zum Vergleich die Werte von Δ_{\max} heranzieht, läßt sich folgende Gegenüberstellung gewinnen:

	Benzol	Toluol
Phenol.....	19.1	5.34
<i>o</i> -Kresol	12.9	3.7
<i>m</i> - >	23.9	3.4
<i>p</i> - >	18.6	3.8

Man ersieht daraus, daß die Benzolkohlenwasserstoffe mit Phenol und seinen Homologen verschieden starke Dampfdruck-erhöhungen geben. Dieser Umstand läßt sich teilweise aus der verschieden starken Assoziation der Kresole erklären, teilweise hängt er mit den Unterschieden im physikalischen Verhalten der einzelnen Homologen zusammen.

Tabelle 2.

Kresol-Methylalkohol.

<i>o</i> —				<i>m</i> —				<i>p</i> —			
<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>p</i>	Δ	<i>p'</i>	Δ	<i>p</i>	Δ	<i>p'</i>	Δ	<i>p</i>	Δ
0.5	24.7	15.0	— 9.7	15.6	— 9.1	16.4	— 8.3				
1.0	37.1	29.0	8.1	29.2	7.9	31.0	6.1				
1.5	44.5	37.5	7.0	40.0	4.5	37.9	6.6				
2.0	49.4	43.9	5.5	47.7	1.7	43.4	6.0				
2.5	52.9	49.0	3.9	52.0	0.9	48.2	4.7				
3.0	55.6	53.0	2.6	55.1	0.5	52.4	3.2				
3.5	57.6	56.7	0.9	57.0	0.6	55.9	1.7				

Entsprechend allen bisher untersuchten Systemen, welche aus einem Phenol und einem Alkohol bestehen, gibt Methylalkohol mit den Kresolen negative Dampfdruckkurven. Dieses Verhalten weist auf die Bildung von Molekülverbindungen hin. Wir können abermals Δ_{\max} zum Vergleich heranziehen:

	Methylalkohol	Äthylalkohol
Phenol.....	9.7	5.1
<i>o</i> -Kresol	9.7	5.5
<i>m</i> - >	9.1	3.6
<i>p</i> - >	8.3	4.8

Nach Hewitt und Winmill¹ steigt der Assoziationsfaktor der drei Kresole in der Reihenfolge *o* —, *m* —, *p* —, und zwar 1.12, 1.48 und 1.62. Das *o*-Kresol ist also am wenigsten assoziiert, infolgedessen hat es am meisten Nebenvalenzen für die Bildung von Molekülverbindungen frei. Das Phenol mit dem Assoziationsfaktor 1.30

¹ Journ. Chem. Soc. 91, 441 (1907).

liegt zwischen dem *o*- und dem *m*-Kresol. Tatsächlich steht auch seine komplexbildende Kraft in einem ähnlichen Verhältnis.

Tabelle 3.
Kresol-Chloroform.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>o</i> —		<i>m</i> —		<i>p</i> —	
		<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ
0.5	42.8	56.6	+13.8	60.1	+17.3	59.9	+17.1
1.0	64.2	83.0	18.8	87.4	23.2	83.2	19.0
1.5	77.0	93.0	16.0	100	23.0	91.8	14.8
2.0	85.6	100	14.4	109	23.4	98.8	13.2
2.5	91.7	104	12.3	113	21.3	103	11.3
3.0	96.3	108	11.7	116	19.7	106	9.7
3.5	99.9	110	10.1	118	18.1	108	8.1

Die Systeme mit Kresol und Chloroform sind stets positiv. Vergleicht man wieder die verschiedenen Phenole, so ergibt sich für $\Delta_{\max.}$:

Phenol	<i>o</i> -Kresol	<i>m</i> -Kresol	<i>p</i> -Kresol
11.3	18.8	23.2	19.0

Tabelle 4.
Kresol-Essigsäureäthylester.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>o</i> —		<i>m</i> —		<i>p</i> —	
		<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ
0.5	18.6	10.1	—8.5	8.8	—9.8	9.2	—9.4
1.0	27.9	19.0	8.9	17.1	10.8	18.9	9.0
1.5	33.4	24.5	8.9	23.5	9.9	25.8	7.6
2.0	27.1	30.0	7.1	28.6	8.5	30.9	6.2
2.5	39.8	33.4	6.4	32.2	7.6	35.0	4.8
3.0	41.8	36.1	5.7	34.6	7.2	38.3	3.5
3.5	43.3	38.9	4.4	36.4	6.9	41.2	2.1

Die Dampfdruckkurven der Systeme, welche aus einem Phenol und einem Säureester bestehen, sind negativ, wie wir bisher an vielen Beispielen zeigen konnten. Dieses Verhalten läßt auf die Bildung von Molekülverbindungen schließen. Vergleicht man wieder die Werte von $\Delta_{\max.}$, so erhält man:

Phenol	<i>o</i> -Kresol	<i>m</i> -Kresol	<i>p</i> -Kresol
	8.9	10.8	9.0

Tabelle 5.
Kresol-Schwefelkohlenstoff.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>o</i> —		<i>m</i> —		<i>p</i> —	
		<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ
0.5	81.4	163	+82	160	+79	167	+86
1.0	122	209	87	208	86	211	89

Zu Tabelle 5.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>o</i> —		<i>m</i> —		<i>p</i> —	
		<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ
1.5	148	225	+ 77	223	+ 75	226	+ 78
2.0	163	233	70	231	68	235	72
2.5	174	238	64	236	62	240	66
3.0	183	241	58	240	57	243	60
3.5	190	243	53	243	53	244	54

Der gefundene Kurvenverlauf entspricht den bisherigen Ergebnissen und den daraus abgeleiteten allgemeinen Regeln. In den Systemen mit Schwefelkohlenstoff liegt normales Verhalten der Komponenten vor, wie wir es bereits beim Phenol gefunden haben. Die Werte von $\Delta_{\max.}$ sind:

Phenol	<i>o</i> -Kresol	<i>m</i> -Kresol	<i>p</i> -Kresol
94	87	86	89

Tabelle 6.

Methylzyklohexanol-Chloroform.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>o</i> —		<i>m</i> —		<i>p</i> —	
		<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ
0.5	42.8	59.5	+ 16.7	58.5	+ 15.7	57.0	+ 14.2
1.0	64.2	77.2	13.0	74.5	10.3	74.3	10.1
1.5	77.0	87.1	10.1	83.8	6.8	85.1	8.1
2.0	85.6	94.3	8.7	90.8	5.2	91.7	5.9
2.5	91.7	99.5	7.8	96.0	4.3	95.1	3.4
3.0	96.3	104.5	8.2	100.1	3.8	98.1	1.8
3.5	99.9	107.5	7.6	101.7	1.8	99.9	± 0.0

Die hydrierten Kresole geben also, ebenso wie die Kresole selbst, mit Chloroform positive Kurven. Durch die Hydrierung des Kerns wird die Valenzbetätigung der Kresole gegenüber dem Chloroform nicht geändert. Im Vergleich zu den Kresolen geben die Methylzyklohexanole kleinere Dampfdruckerhöhungen.

Tabelle 7.

Methylzyklohexanol-Essigsäureäthylester.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>o</i> —		<i>m</i> —		<i>p</i> —	
		<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ
0.5	18.6	25.6	+ 7.0	29.1	+ 10.5	27.1	+ 8.5
1.0	27.9	32.1	4.2	36.0	8.1	33.8	5.9
1.5	33.4	36.2	2.8	29.9	6.5	37.8	4.4
2.0	37.1	38.9	1.8	42.1	5.0	40.2	3.1
2.5	39.8	41.4	1.6	43.8	4.0	42.2	2.4
3.0	41.8	43.2	1.4	44.5	2.7	44.0	2.2
3.5	43.3	44.2	0.9	44.9	1.6	45.1	1.8

Wir konnten bereits früher zeigen, daß die Sättigung des aromatischen Kerns mit Wasserstoff die Neigung der Phenole zur Bildung von Molekülverbindungen aufhebt. Während Phenol Alkohole bindet, tut dies das Zyklohexanol nicht mehr. Ganz in ähnlicher Weise bilden die Kresole, wie oben gezeigt, mit Essigsäuremethylester Molekülverbindungen, während die Methylzyklohexanole keine derartige Fähigkeit mehr besitzen. Die betreffenden Systeme geben vielmehr Dampfdruckerhöhungen, das Zeichen normalen Verhaltens der Komponenten.

Die Systeme, deren Dampfdrucke wir geprüft haben, wurden auch hinsichtlich der inneren Reibung untersucht. Die erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen niedergelegt (η).

Tabelle 8.

Kresol-Toluol.

<i>c</i>	<i>o</i> —	<i>m</i> —	<i>p</i> —
0.5	2.67	4.46	3.47
1.0	1.57	2.34	2.02
1.5	1.16	1.71	1.53
2.0	1.06	1.35	1.23
2.5	0.92	1.17	1.07
3.0	0.87	1.04	0.96
3.5	0.80	0.95	0.87

Tabelle 9.

Kresol-Methylalkohol.

<i>c</i>	<i>o</i> —	<i>m</i> —	<i>p</i> —
0.5	4.88	2.47	6.01
1.0	3.07	1.96	4.05
1.5	2.31	1.57	2.72
2.0	1.88	1.36	2.01
2.5	1.63	1.20	1.61
3.0	1.44	1.42	1.48
3.5	1.28	1.30	1.32

Tabelle 10.

Kresol-Chloroform.

<i>c</i>	<i>o</i> —	<i>m</i> —	<i>p</i> —
0.5	3.06	4.77	4.11
1.0	1.82	2.91	2.26
1.5	1.34	1.85	1.60
2.0	1.20	1.37	1.15
2.5	1.10	1.10	0.85
3.0	0.96	0.92	0.71
3.5	0.89	0.87	0.63

Tabelle 11.

Kresol-Essigsäureäthylester.

<i>c</i>	<i>o</i> —	<i>m</i> —	<i>p</i> —
0.5	3.65	3.69	3.60
1.0	1.96	1.99	1.92
1.5	1.40	1.48	1.32
2.0	1.07	1.12	1.02
2.5	0.98	1.03	0.93
3.0	0.86	0.91	0.81
3.5	0.80	0.82	0.77

Tabelle 12.

Kresol-Schwefelkohlenstoff.

<i>c</i>	<i>o</i> —	<i>m</i> —	<i>p</i> —
0.5	4.14	3.88	4.41
1.0	2.03	1.81	2.25
1.5	1.12	1.05	1.19
2.0	0.92	0.84	1.00
2.5	0.80	0.78	0.83
3.0	0.73	0.73	0.73
3.5	0.66	0.72	0.61

Tabelle 13.

Methylzyklohexanol-Chloroform.

<i>c</i>	<i>o</i> —	<i>m</i> —	<i>p</i> —
0.5	3.15	4.95	4.61
1.0	2.14	3.03	2.58
1.5	1.36	2.33	1.70
2.0	1.27	1.87	1.36
2.5	1.06	1.44	1.25
3.0	1.05	1.11	1.03
3.5	1.02	0.79	0.95

Tabelle 14.
Methylzyklohexanol-Essigsäureäthylester.

<i>c</i>	<i>o</i> —	<i>m</i> —	<i>p</i> —
0.5	3.21	4.11	4.25
1.0	1.54	1.69	1.82
1.5	1.15	1.05	1.17
2.0	0.94	0.98	0.98
2.5	0.81	0.97	0.85
3.0	0.71	0.78	0.82
3.5	0.70	0.72	0.71

Die Betrachtung der Viskositätskurven ergibt, daß sie alle einen charakteristischen Verlauf nehmen, daß sie aber keine charakteristischen Punkte aufweisen, die einen direkten Rückschluß auf die Zusammensetzung der Molekülverbindungen gestatten würden. Manche von ihnen besitzen scharf ausgeprägte Maxima, auch Spitzen kommen vor, doch sind diese ausgezeichneten Punkte durch den Einfluß verschiedener Umstände meist etwas verschoben. Sie treten in vielen Fällen an anderen Stellen als denen auf, an welchen wir die stöchiometrische Zusammensetzung der Molekülverbindung vermuten müssen. Die nähere Untersuchung dieser Kurven soll in einer folgenden Arbeit vorgenommen werden.

Nach Faust¹ sollen Dampfdruck und innere Reibung antitab verlaufen. Unsere Messungen haben diese Forderung vollauf bestätigt. In den nachfolgenden Tabellen sind Dampfdruck und Viskosität für verschiedene Konzentrationen zweier Systeme wiedergegeben.

Tabelle 15.

o-Kresol-Toluol.

<i>p</i>	η
8.82	2.67
11.41	1.57
13.46	1.16
13.95	1.06
14.55	0.92
14.95	0.87
15.10	0.80

Tabelle 16.

o-Methylzyklohexanol-Chloroform.

<i>p</i>	η
30.85	6.84
57.01	4.61
74.34	2.58
85.10	1.70
91.68	1.36
95.05	1.25
98.08	1.03
99.87	0.95

Man kann nun diese Regel dazu benützen, um auf Grund derselben aus Abweichungen vom normalen Verhalten auf das Vorhandensein von Molekülverbindungen zu schließen. Vergleicht man z. B. die Dampfdruckwerte aller Systeme, welche *p*-Kresol enthalten, bei der Konzentration von 3.5 Mol mit den entsprechenden Werten der inneren Reibung, so ergibt sich folgendes Bild:

¹ Zeitschr. f. phys. Chem. 79, 97 (1912).

	p	η
p -Kresol = Schwefelkohlenstoff	243·5	0·613
» » = Chloroform	108·1	0·641
» » = Methylalkohol	55·9	1·315
» » = Essigsäureäthylester	41·2	0·771
» » = Toluol	15·2	0·869

Man erkennt, daß im allgemeinen einem niedrigen Dampfdruck eine hohe innere Reibung entspricht und umgekehrt. Eine Ausnahme bildet jedoch das System p -Kresol-Methylalkohol, bei welchem ein kleiner Dampfdruck mit einer abnorm hohen inneren Reibung zusammenfällt. Gerade bei diesem System weisen aber alle Messungen übereinstimmend auf die Bildung einer Molekülverbindung hin und man wird daher nicht fehlgehen, wenn man die Abweichung von der Faust'schen Regel auf die Bildung von Molekülkomplexen zurückführt.

In ähnlicher Weise wie die innere Reibung ist auch die Oberflächenspannung in vielen Fällen geeignet, Aufschluß über die Konstitution binärer Flüssigkeitsgemische zu geben. Wir haben daher auch die Oberflächenspannung der vorliegenden Systeme gemessen und die Ergebnisse im Nachstehenden festgehalten (σ).

Tabelle 17.

Kresol-Toluol.

c	o —	m —	p —
0·5	0·464	0·503	0·495
1·0	0·484	0·481	0·477
1·5	0·520	0·469	0·465
2·0	0·451	0·462	0·458
2·5	0·450	0·457	0·454
3·0	0·455	0·455	0·452
3·5	0·470	0·454	0·451

Tabelle 18.

Kresol-Methylalkohol.

c	o —	m —	p —
0·5	0·550	0·508	0·521
1·0	0·493	0·482	0·481
1·5	0·466	0·463	0·448
2·0	0·447	0·448	0·431
2·5	0·429	0·436	0·420
3·0	0·413	0·432	0·431
3·5	0·400	0·422	0·415

Tabelle 19.

Kresol-Chloroform.

c	o —	m —	p —
0·5	0·488	0·428	0·485
1·0	0·465	0·430	0·462
1·5	0·449	0·432	0·446
2·0	0·445	0·435	0·441
2·5	0·449	0·440	0·436
3·0	0·457	0·448	0·434
3·5	0·439	0·452	0·434

Tabelle 20.

Kresol-Essigsäureäthylester.

c	o —	m —	p —
0·5	0·465	0·465	0·465
1·0	0·437	0·447	0·427
1·5	0·424	0·438	0·410
2·0	0·409	0·418	0·399
2·5	0·400	0·409	0·392
3·0	0·395	0·401	0·388
3·5	0·392	0·397	0·387

Tabelle 21.

Kresol-Schwefelkohlenstoff.

<i>c</i>	<i>o</i> —	<i>m</i> —	<i>p</i> —
0.5	0.454	0.473	0.435
1.0	0.463	0.480	0.447
1.5	0.410	0.420	0.412
2.0	0.395	0.400	0.397
2.5	0.391	0.392	0.392
3.0	0.390	0.390	0.390
3.5	0.398	0.388	0.388

Tabelle 22.

Methylzyklohexanol-Chloroform.

<i>o</i> —	<i>m</i> —	<i>p</i> —
0.432	0.446	0.455
0.412	0.424	0.441
0.404	0.412	0.435
0.399	0.406	0.432
0.397	0.400	0.432
0.395	0.398	0.431
0.394	0.396	0.431

Tabelle 23.

Methylzyklohexanol-Essigsäureäthylester.

<i>c</i>	<i>o</i> —	<i>m</i> —	<i>p</i> —
0.5	0.403	0.423	0.435
1.0	0.386	0.399	0.401
1.5	0.375	0.391	0.384
2.0	0.369	0.386	0.376
2.5	0.369	0.385	0.373
3.0	0.374	0.385	0.372
3.5	0.370	0.385	0.372

Die Kurven der Oberflächenspannung zeigen tatsächlich eine Anzahl sehr charakteristischer Punkte, die allerdings nicht ohne weiteres zur Feststellung der stöchiometrischen Zusammensetzung von Molekülverbindungen herangezogen werden können. Die Abweichungen vom normalen Verlauf weisen jedoch ebenso wie die Dampfdruckkurven darauf hin, daß in den betreffenden Konzentrationsgebieten Molekülverbindungen bestehen.

Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen

VI. Mitteilung

Die Bestimmung der Löslichkeit und Empfindlichkeit analytisch verwertbarer Caesium- und Rubidiumkomplexverbindungen

Von

Ludwig Moser und Erich Ritschel

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jänner 1925)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Absicht unternommen, einige noch wenig untersuchte oder ganz neue Reaktionen des Caesiums und des Rubidiums im Hinblick auf ihre analytische Verwertbarkeit zu prüfen und günstigenfalls dann eine Trennung der beiden Elemente voneinander und vom Kalium darauf aufzubauen. Bei der weitgehenden Ähnlichkeit von Caesium- und Rubidiumion war die Aussicht ein Reagens zu finden, das eine derartige Trennung in einem Zuge ermöglichen konnte, sehr gering, immerhin aber konnte eine planmäßig vorgenommene Untersuchung wenigstens zeigen, inwieweit man diesem Ziele nahe kommen könne. Die bisher bekannten Trennungen beruhen auf dem stufenweisen Unterschied der Löslichkeit verschiedener Verbindungen, wobei dann entweder eine oftmalige fraktionierte Krystallisation oder die partielle Fällung mit bestimmten Reagentien zur Durchführung gelangt. In der Regel bildet das Caesium das schwerstlösliche, das Kalium das leichtestlösliche Salz, während Rubidium in der Mitte steht; nur mit der Perchlorsäure bildet das Rubidium das am schwersten lösliche Salz, worauf bereits Calzolari¹ hinwies; in einem Falle ist die Zunahme der Löslichkeit eine umgekehrte (inverse Löslichkeitreihe).

Da für die Verwendbarkeit eines Stoffes für quantitative Bestimmungen die Löslichkeit, für qualitative Verwendung die Empfindlichkeit der Reaktion maßgebend ist, so wurde die Prüfung unter diesem Gesichtswinkel vorgenommen. Nun liegt bereits über die Empfindlichkeit von Reaktionen des Kaliums eine Arbeit von O. Lutz² vor, dagegen fehlen derartige Untersuchungen über Caesium- und Rubidiumverbindungen fast ganz. Da wir uns im Laufe der Untersuchung des öfteren auf diese Arbeit beziehen werden, so schien es von Vorteil, unter ähnlichen Versuchsbedingungen zu arbeiten, da so der direkte Vergleich unserer Ergebnisse mit dem analogen Verhalten des Kaliumions möglich war.

¹ Calzolari, Gazz. chim. 42, II (1912), 85.

² O. Lutz, Z. f. anal. Ch. 59 (1920), 145.

Für die Empfindlichkeitsbestimmungen wurden also als Grundlage die Anordnungen von Lutz mit einigen Änderungen angenommen, und zwar:

1. Angewendet wurden Proberöhren von 18 mm Durchmesser aus farblosem Glase, sie waren verschlossen und standen im Thermostaten, dessen Temperatur 20° betrug.

2. Angewendete Flüssigkeitsmenge 5 cm³, Menge des hinzugefügten Reagens in der Regel 2 cm³, Temperatur 20°.

3. Einwirkungsdauer des Reagens 5 oder 10 Minuten; erstere Zeit dann, wenn zur Sichtbarmachung der Reaktion 5 Minuten genügten; blieb nach Ablauf dieser Zeit die Reaktion aus, dann wurde weitere 5 Minuten gewartet. Zeigte sich auch dann nichts, dann wurde der betreffende Grad der Verdünnung nicht mehr berücksichtigt.

4. Vergleichsflüssigkeit war eine Lösung von 5 cm³ Wasser und zumeist 2 cm³ Reagens, die Beobachtungen erfolgten bei Tageslicht bei weißem oder dunklem Hintergrunde.

5. Durch Vorversuche stellten wir stets die günstigste Konzentration des Reagens fest.

Auch bei den Löslichkeitsbestimmungen wurde die Temperatur von 20° genau eingehalten. Es wurden nur vorher ausgedämpfte Flaschen verwendet und das Lösungsgleichgewicht von verschiedenen Seiten zu erreichen versucht (Thermostat mit Schüttelvorrichtung, Versuchsdauer zumeist 24 Stunden), in allen Fällen war Bodenkörper vorhanden. Nach dem Absitzenlassen des ungelöst gebliebenen Anteiles wurde die gewünschte Menge (50 bis 100 cm³) der klaren Lösung mittels geeichter Pipetten unter Vorschaltung eines Wattefilters herausgenommen, die Lösung in der Platinerschale auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand nach Trocknung gewogen.

Unter der Löslichkeit L wird in dieser Arbeit das Grammgewicht des in 1 l der bei 20° gesättigten Lösung enthaltenen Stoffes verstanden.

Der Ausdruck für die Empfindlichkeit E wird, ebenso wie dies Lutz getan hat, auf das Metall bezogen, da man bei solcher Angabe unabhängig von der Art des gewählten Anions wird; auch hier beziehen sich die Angaben auf eine Temperatur von 20°.

Z. B. Es handle sich um die Bestimmung der Empfindlichkeitsgrenze E beim Caesium mittels Phosphorwolframsäure. Dann ist $E = A/26880$, das bedeutet, daß im Liter Cs/26880 oder 132·81/26880 g Cs nachweisbar sind, daher in den angewendeten 5 cm³ $2,5 \times 10^{-5}$ g Cs oder daß die Empfindlichkeit 1 : 202.400 beträgt.

Für die Versuche wurden Caesium, Rubidium- und Kaliumchlorid von Kahlbaum angewendet, deren Reinheit auf spektral- und auf gewichtsanalytischem Wege (Bestimmung als AgCl und Alkalisulfat) überprüft wurde, desgleichen wurden auch alle angewandten Reagentien in der üblichen Weise auf ihre Reinheit untersucht.

A. Experimentelles.

1. Perchlorsäure.

Das Kaliumperchlorat $KClO_4$ wird wegen seiner geringen Löslichkeit und einheitlichen Zusammensetzung als Fällungs- und

Bestimmungsform für K^+ -Ion viel verwendet.¹ Montemartini und Matucci², sowie Murmann³ schlugen Rubidiumperchlorat $RbClO_4$ und Caesiumperchlorat $CsClO_4$ als Wägungsformen vor.

Löslichkeit in Wasser, $t = 20^\circ$.

$CsClO_4$		$RbClO_4$		$KClO_4$	
L	g -Äquivalent	L	g -Äquivalent	L	g -Äquivalent
15.74	0.0678	10.04	0.0543	16.82	0.1215

Es ergibt sich die überraschende Tatsache, daß die Löslichkeit des $RbClO_4$ am kleinsten ist, während Caesium- und Kaliumperchlorat ungefähr gleiche Löslichkeit zeigen. Immerhin liegen diese Werte für Caesium und Rubidium einander so nahe, daß Perchlorsäure für ihre Trennung ungeeignet ist.

Empfindlichkeit, $t = 20^\circ$.

Als Reagens wurde $n/1-HClO_4$ verwendet.

$5\text{ cm}^3\text{ }m/24\text{ CsCl}$ gaben mit 2 cm^3 Reagens nach 10 Minuten, $5\text{ cm}^3\text{ }m/36\text{ RbCl}$ nach 5 Minuten einen gerade noch sichtbaren, feinkrystallinischen Niederschlag (Reiben mit einem Glasstab).

	Molarität		Zeit in Minuten	E	
	vor Hinzufügen des Reagens	nach			
Cs	$m/24$	$m/34$	10	$2.0 \times 10^{-2}\text{ g Cs}$	1 : 256
Rb	$m/36$	$m/50$	5	$8.6 \times 10^{-3}\text{ g Rb}$	1 : 585

Es sei noch erwähnt, daß wir auch versuchten, statt der Perchlorsäure das Natriumperchlorat als Fällungsmittel zu verwenden, jedoch zeigte es sich, daß die Empfindlichkeit dieser Reaktion eine kleinere war.

2. Natriumpikrat.

Das Kaliumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OK$ wurde zuerst von Reichard⁴ und dann von St. Minovici und A. Jonescu⁵ zur quantitativen Bestimmung des Kaliums benützt. Nach Reichard⁴ löst sich

¹ Schlösing, Z. f. anal. Ch. 11 (1872), 193.

² Montemartini und Matucci, Gazz. 23 (1903), 189.

³ Murmann, Österr. Ch. Ztg. 26 (1923), 164.

⁴ Reichard, Ch. Ztg. 25 (1901), 1151; Z. f. anal. Ch. 40 (1901), 377.

⁵ C. 1921, 735.

Kaliumpikrat bei 15° in 260 Gewichtsteile Wasser, nach Rabe¹ beträgt die molare Löslichkeit bei 20° 0·009. Reichard gibt für die Empfindlichkeit ohne Temperaturfeststellung für Caesium 1:400, für Rubidium 1:200 bis 300 an.

Da bisher noch niemand die Niederschläge von Caesium- und Rubidiumpikrat auf ihre Zusammensetzung geprüft hatte, so machten wir mehrere quantitative Bestimmungen der bei 105° getrockneten Niederschläge,² die folgendes Ergebnis hatten:

Für $C_6H_2(NO_2)_3OCs$: gef. 36·64⁰/₀ Cs, ber. 36·80⁰/₀ Cs.
 > $C_6H_2(NO_2)_3ORb$: 27·02 Rb, > 27·25 Rb.

Löslichkeit in Wasser, $t = 20^\circ$.

$C_6H_2(NO_2)_3OCs$		$C_6H_2(NO_2)_3ORb$		$C_6H_2(NO_2)_3OK$	
<i>L</i>	<i>g</i> -Äquivalent	<i>L</i>	<i>g</i> -Äquivalent	<i>L</i>	<i>g</i> -Äquivalent
3·08	0·00853	3·80	0·01212	5·06	0·0894

Man sieht, daß die von Rabe ermittelten Zahlen für die Löslichkeit des Kaliumpikrates unrichtig sind. Wenn auch die Pikrate des Caesiums und Rubidiums noch schwerer löslich sind wie die Perchlorate, so liegen diese Werte doch zu nahe für eine Trennung.

Empfindlichkeit, $t = 20^\circ$.

Angewendet wurde eine 5prozentige Natriumpikratlösung. 5 cm^3 *m*/150-CsCl gaben mit 2 cm^3 Reagens nach 5 Minuten, 5 cm^3 *m*/90-RbCl nach 5 Minuten einen gerade noch sichtbaren gelben krystallinischen Niederschlag (Auftreten von Übersättigungserscheinungen).

	Molarität		Zeit in Minuten	<i>E</i>	
	vor	nach			
	Hinzufügen des Reagens				
Cs	<i>m</i> /150	<i>m</i> /210	5	$3\cdot2 \times 10^{-3} g$ Cs	1:1581
Rb	<i>m</i> /90	<i>m</i> /126	5	$3\cdot4 \times 10^{-3} g$ Rb	1:1475

3. Natriumkobaltinitrit.

Montemartini und Matucci³ haben zuerst das Natriumkobaltinitrit zur Abscheidung der Alkalimetalle Caesium und Rubi-

¹ Rabe, Z. f. anorg. Ch. 31 (1902) 154.

² Analysenzahlen und andere Einzelheiten sind in der gleichnamigen Dissertation von Erich Ritschel enthalten.

³ Montemartini und Matucci, a. a. O.

dium empfohlen, aber erst Rosenblatt¹ bestimmte auf Grund seiner Analysen ihre Zusammensetzung zu $\text{Cs}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Rb}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Das Kaliumkobaltinitrit ist schon länger bekannt,² die neueren Untersuchungen haben ergeben, daß man häufig Mischungen mit natriumhaltigen Komplexen vor sich hat. Die Versuche von Strecker und Jungk,³ unter bestimmten Versuchsbedingungen gleichmäßig zusammengesetzte Komplexsalze zu erhalten, schlugen fehl, dagegen soll man nach den Angaben von Clerfeyt⁴ bei Einhaltung einer bestimmten Arbeitsweise doch zu einem einheitlichen Salze, dem er die Formel $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gab, gelangen, das sogar als Wägungsform empfohlen wird. Diese widersprechenden Angaben bedürfen noch der Klärung. Unsere mit den Caesium- und Rubidiumkobaltinitriten durchgeführten Versuche ließen entgegen Rosenblatt erkennen, daß keine einheitlichen Stoffe vorliegen, außerdem zeigten die bei 110° getrockneten Niederschläge nach kurzem Erhitzen Dunkelfärbung (ausgeschiedenes Kobaltioxyd), was auf die leichte Zersetzbarkeit hindeutete. Trotzdem waren die so behandelten Niederschläge noch wasserhaltig, das Wasser ließ sich erst bei weit höherer Temperatur unter Vorschaltung von Bleidioxyd durch Auffangen über Ch'orcalcium bestimmen. Der von uns in vielen Fällen festgestellte Natriumgehalt schwankte zwischen 1 und 2%, jener des Wassers betrug 2 bis 4%. Demnach können diese beiden Verbindungen des Caesiums und Rubidiums als Wägungsformen nicht in Betracht kommen, und da keine definierten Phasen vorlagen, nahmen wir auch von der Bestimmung der Löslichkeit Abstand.

Empfindlichkeit, $t = 20^\circ$.

Als Reagens wurde eine Natriumkobaltinitritlösung verwendet, die nach folgender Vorschrift bereitet wurde:

30 g Kobaltnitrat krystallisiert wurden in 60 cm^3 Wasser gelöst, filtriert und mit 100 cm^3 einer 60prozentigen Natriumnitritlösung und mit 3 cm^3 Eisessig versetzt. Nach 24 Stunden war das in Spuren vorhandene Kalium ausgefallen, die klare Lösung wurde abgehebert und nochmals filtriert. Zu je 20 cm^3 dieser Lösung wurden vor ihrer Verwendung 1 cm^3 Eisessig zugefügt.

5 cm^3 m/2400 CsCl gaben mit 2 cm^3 Reagens nach 10 Minuten, 5 cm^3 m/1800 RbCl nach 5 Minuten einen gerade noch sichtbaren gelben Niederschlag.

¹ Rosenblatt, Ber. 19 (1886), 2531.

² Gilbert, Z. f. anal. Ch. 38 (1899), 184.

Mitscherlich und Fischer, Z. f. anal. Ch. 52 (1913), 587.

Rotter, Dissert., Königsberg, 1916.

³ Strecker und Jungk, Z. f. anal. Ch. 63 (1923), 161.

⁴ Clerfeyt, Bull. soc. chim. Belg. 31 (1923), 417.

	Molarität		Zeit in Minuten	<i>E</i>	
	vor Hinzufügen des Reagens	nach			
Cs	<i>m</i> /2400	<i>m</i> /3360	10	$2.0 \times 10^{-4} \text{ g Cs}$	1 : 25.300
Rb	<i>m</i> /1800	<i>m</i> /2520	5	$1.7 \times 10^{-4} \text{ g Rb}$	1 : 29.500

Dieselbe Reaktion gilt als der empfindlichste Kalium-nachweis, nach Lutz beträgt $E = 2.0 \cdot 10^{-4}$; diese Reaktion darf auch für den Nachweis von den beiden seltenen Alkaliionen als empfehlenswert erwähnt werden.

4. Natriumbitartrat.

Die Verschiedenheit der Löslichkeit der Bitartrate verwendete zuerst Bunsen¹ zur Trennung des Caesiums, Rubidiums und Kaliums voneinander. Nach den älteren Angaben² sind bei 20° 0.57 g des Kaliumsalzes und bei 25° 1.2 g des Rubidium- und 9.7 g des Caesiumsalzes löslich. Hier fällt vor allem auf, daß das Kaliumbitartrat das schwerstlösliche, das Caesiumbitartrat das leichtest lösliche Salz ist.

Löslichkeit in Wasser, $t = 20^\circ$.

CsHC ₄ H ₄ O ₆		RbHC ₄ H ₄ O ₆		KHC ₄ H ₄ O ₆	
<i>L</i>	<i>g</i> -Äquivalent	<i>L</i>	<i>g</i> -Äquivalent	<i>L</i>	<i>g</i> -Äquivalent
71.13	0.2523	8.520	0.03633	5.415	0.0287 ²

Es war naheliegend, den auffallenden Unterschied in der Löslichkeit der Bitartrate des Caesiums und Rubidiums zur Grundlage einer Trennung zu machen. Leider gelang dieses Vorhaben trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen nicht; als Fällungsmittel wurden zuerst Natriumbitartrat in wässriger, dann wässrig-alkoholischer Lösung und später Weinsäure in verdünnt-alkoholischer Lösung verwendet. Es zeigte sich, daß eine *m*/15 RbCl-Lösung die schwächste Lösung war, die noch quantitativ gefällt wurde, andererseits fällt bei bestimmten höheren Konzentrationen bereits auch Caesiumbitartrat, wohl zufolge einer induzierten Fällung, mit aus. Aus diesen Gründen gaben wir weitere Versuche auf.

Empfindlichkeit, $t = 20^\circ$.

Es wurde eine 10prozentige Lösung von Natriumbitartrat verwendet. 5 cm³ 3 *m*/1 CsCl geben mit 2 cm³ Reagens nach 10 Minuten, 5 cm³ *m*/15 RbCl nach 5 Minuten einen weißen, kristallinen Niederschlag (Übersättigungserscheinungen!). Nach

¹ Bunsen, J. B. 1863, 188.

² Allen, Z. f. anal. Ch. 2 (1863), 68.

24 Stunden geben 2 $m/1$ CsCl-Lösungen auch einen deutlichen Niederschlag.

	Molarität		Zeit in Minuten	E	
	vor Hinzufügen des Reagens	nach			
Cs	3 m	2·14 m	10	1,4 g Cs	1 : 3·52
Rb	$m/15$	$m/21$	5	$2\cdot0\times10^{-2}$ g Rb	1 : 246

5. Antimontrichlorid.

Die Reaktion wurde das erstemal von Godefroy¹ angegeben. Beim Versetzen einer nicht zu verdünnten Lösung eines Caesiumsalzes mit einer Lösung von Antimon(III)-chlorid in konzentrierter Salzsäure erhält man einen weißen, krystallinischen Niederschlag, während die übrigen Alkalimetalle unter den gleichen Bedingungen keine Fällung geben. Nach ihm fällt dabei ein Niederschlag von der Zusammensetzung $SbCl_3 \cdot CsCl$, welche Formel von Muthmann² bestätigt wird; später nimmt Godefroy jedoch die Zusammensetzung $SbCl_3 \cdot 6CsCl$ als richtig an.³ Remsen und Saunders⁴ sowie Setterberg, untersuchten dieses Doppelsalz neuerdings und kommen zu dem Ergebnis, daß die Formel $2SbCl_3 \cdot 3CsCl$ die richtige sei.

Aus diesen Angaben geht zweifellos hervor, daß die Zusammensetzung des komplexen Caesiumsalzes mit den Fällungsbedingungen wechselt. So erhält man bei der Fällung einer konzentrierten Caesiumchloridlösung mit Antimonchlorid in Salzsäure zuerst einen schwach lichtbraun gefärbten, pulverigen Niederschlag, der erst allmählich in die krystallinische Form übergeht, dagegen fallen aus einer verdünnten Lösung von Caesiumchlorid sofort schön ausgebildete Krystalle aus. Offenbar bilden sich beim Vorwiegen des Caesiumions zuerst eine caesiumreichere Verbindung (vielleicht $SbCl_3 \cdot 6CsCl$), die dann durch die Einwirkung von überschüssigem Antimontrichlorid in die stabile Form $2SbCl_3 \cdot 3CsCl$ übergeht. Letztere Zusammensetzung wurde durch Analysenresultate mehrfach bestätigt. Wir überzeugten uns, daß das Caesiumdoppelsalz in konzentrierter Salzsäure beträchtlich löslich ist, andererseits wird durch Wasser Spaltung und dann Hydrolyse des Antimonions hervorgerufen. Wenn auch der Unterschied in der Löslichkeit zwischen dem Caesiumkomplexsalz einerseits und dem Rubidium-

¹ Godefroy, Ber. 7 (1874), 375.

² Muthmann, Ber. 26 (1893), 1019.

³ Godefroy, Ber. 8 (1875), 9.

⁴ Remsen und Saunders, C. 1892, I, 693.

und Kaliumkomplexion andererseits, bei Verringerung der H-Ionkonzentration ein größerer ist, so eignet sich diese Reaktion zufolge der eben besprochenen verwickelten Verhältnisse kaum für das quantitative Arbeiten. Aus diesem Grunde führten wir auch keine Löslichkeitsbestimmung aus. Dagegen ist die Reaktion für den Nachweis von Caesiumion immerhin brauchbar.

Empfindlichkeit, $t = 20^\circ$.

Als Reagens wurde eine 20prozentige Lösung von SbCl_3 in konzentrierter Salzsäure benützt. 5 cm^3 $m/48$ CsCl geben mit 2 cm^3 Reagens nach 10 Minuten einen gerade noch sichtbaren, gelblichweißen, krystallinischen Niederschlag, 5 cm^3 $2 m/1$ RbCl geben mit 2 cm^3 Reagens nach 10 Minuten, 5 cm^3 $3.5 m/1$ KCl nach 10 Minuten einzelne glänzend weiße Krystalle.

	Molarität		Zeit in Minuten	E	
	vor Hinzufügen des Reagens	nach			
Cs	$m/48$	$m/67$	10	$9.9 \times 10^{-3} \text{ g Cs}$	1 : 505
Rb	$2 m$	$1.43 m$	10	$7.7 \times 10^{-1} \text{ g Rb}$	1 : 8,18
K	$3.5 m$	$2.5 m$	10	$4.9 \times 10^{-1} \text{ g K}$	1 : 10.23

6. Zinn(IV)-chlorid.

Stolba¹ empfiehlt Stannichlorid in salzsaurer Lösung als eigentümliches Reagens auf Caesium, das als Cs_2SnCl_6 ausfällt, doch dürfen Ammonsalze nicht zugegen sein, da sie auch ein schwerlösliches Salz bilden. Die Angabe, daß nur Caesiumion gefällt werde, ist unrichtig, denn auch das Rubidium bildet mit Zinn(IV)-chlorid ein wenn auch beträchtlich weniger schwerlösliches Komplexion. Sharples² und später Muthmann³ verwenden die beiden Komplexsalze zur Reindarstellung von den entsprechenden Verbindungen. Das Rubidium- und das Kaliumsalz wurden von Biron⁴ und von Druce⁵ dargestellt und auf ihre Zusammensetzung geprüft.

Von einer Bestimmung der Löslichkeit dieser Niederschläge in Wasser wurde abgesehen, da durch Wasser Hydrolyse unter Zerfall der Komplexionen eintritt.

Empfindlichkeit, $t = 20^\circ$.

¹ Stolba, Z. f. anal. Ch. 12 (1873), 440.

² Sharples, Am. Chemist. — (1873), 453.

³ Muthmann, Ber. 26 (1893), 1019.

⁴ Biron, J. russ. phys. Ges. 36 (1904), 489.

⁵ Druce, Ch. N. 117 (1918) 193.

Als Reagens von günstigster Zusammensetzung erwies sich eine 50prozentige Lösung von Zinn(IV)-chlorid in konzentrierter Salzsäure.

5 cm³ m/260 CsCl geben mit 2 cm³ Reagens nach 10 Minuten, 5 cm³ m/22 RbCl nach 10 Minuten einen gerade noch sichtbaren, weißen, feinkristallinen Niederschlag.

Nur eine gesättigte ($t = 20^\circ$) Lösung von Kaliumchlorid gibt mit dem Reagens ebenfalls eine Fällung. Nun ist aber zu betonen, daß Kaliumchlorid in starker Salzsäure praktisch unlöslich ist, es fällt also letztere aus einer Kaliumchloridlösung allein schon einen Niederschlag aus, daher darf weder Kalium- noch Ammoniumion bei der Ausführung obiger Probe anwesend sein.

	Molarität		Zeit in Minuten	E	
	vor Hinzufügen des Reagens	nach Hinzufügen des Reagens			
Cs	m/260	m/364	10	$1.8 \times 10^{-3} \text{ g Cs}$	1 : 2741
Rb	m/22	m/31	10	$1.4 \times 10^{-2} \text{ g Rb}$	1 : 363

7. Zinn(IV)bromid.

Bereits Leteur¹ stellte fest, daß die komplexe Zinnbromwasserstoffsäure H_2SnBr_6 beim Vorliegen konzentrierter Lösungen, Caesium-Rubidium- und Ammoniumion ausfällt, während Kaliumion keinen Niederschlag ergibt. Als Reagens kann man, wie wir erkannten, ebensogut eine Lösung von Zinn(IV)bromid in Bromwasserstoffsäure verwenden; wir lösten hierzu 20 g SnBr_4 in 100 cm³ HBr ($D = 1.38$). Da die so erhaltenen Niederschläge unseres Wissens nach noch nicht untersucht wurden, so stellten wir das Caesium- und Rubidiumsalz durch Fällung mit dem letztgenannten Reagens in der Kälte her, wuschen mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden des Fällungsmittels und trockneten bei 105° .

Analysenmethode: Die Komplexsalze wurden in verdünnter Schwefelsäure in der Wärme gelöst, das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und als SnO_2

Caesiumdoppelsalz			Rubidiumdoppelsalz		
	Gefunden %	Berechnet für $2 \text{ CsCl} \cdot \text{SnBr}_4$		Gefunden %	Berechnet für $2 \text{ RbCl} \cdot \text{SnBr}_4$
Cs	34.01	34.28	Rb	25.09	25.12
Sn	15.27	15.32	Sn	17.39	17.45
Br	41.17	41.25	Br	47.05	47.00
Cl	9.04	9.15	Cl	10.28	10.43

¹ Leteur, C. rend. 113 (1891), 540.

gewogen, das Bromion und das Chlorion als AgBr, beziehungsweise AgCl und das Alkaliion als Alkalisulfat bestimmt. Die untenstehenden Zahlen sind die Mittelwerte aus je drei Analysen.

Hieraus berechnet sich die Formel $2 \text{ CsCl} \cdot \text{SnBr}_4$ und $2 \text{ RbCl} \cdot \text{SnBr}_4$. Der geringe Fehlbetrag von 100% dürfte auf einen kleinen Gehalt an Wasser zurückzuführen sein. Die Salze sind von gelblichweißer Farbe und krystallinischer Beschaffenheit. Sie sind in verdünnter Schwefelsäure löslich, unlöslich in Salzsäure.

Empfindlichkeit, $t = 20^\circ$.

Das Reagens wurde in der oben angegebenen Stärke verwendet.

$5 \text{ cm}^3 \text{ m}/300 \text{ CsCl}$ geben mit 5 cm^3 Reagens nach 10 Minuten eine gerade noch sichtbare, gelblichweiße Trübung, $5 \text{ cm}^3 \text{ m}/6 \text{ RbCl}$ geben mit 5 cm^3 Reagens nach 10 Minuten eine gerade noch sichtbare Trübung, die sich nach und nach in gelblichweißen Krystallen absetzt. Wichtig ist, daß selbst eine konzentrierte Kaliumchloridlösung ($t = 20^\circ$) keine Spur einer Trübung gibt.

Man sieht, daß die Empfindlichkeit dieser Caesiumreaktion größer ist, als jene mit H_2SnCl_6 , dagegen jene des Rubidiums kleiner ist, wodurch sich die bessere Eignung der H_2SnBr_6 für eine Trennung des Caesiums vom Rubidium ergibt.

	Molarität		Zeit in Minuten	<i>E</i>	
	vor Hinzufügen des Reagens	nach			
Cs	$\text{m}/300$	$\text{m}/600$	10	$1 \cdot 1 \times 10^{-3} \text{ g Cs}$	1 : 4518
Rb	$\text{m}/6$	$\text{m}/12$	10	$3 \cdot 6 \times 10^{-2} \text{ g Rb}$	1 : 140
K			nicht fällbar		

8. Wismutchlorid.

Godefroy¹ fand, daß beim Versetzen einer konzentrierten Caesiumchloridlösung mit einer salzsauren Wismutchloridlösung ein Niederschlag entsteht, dem er die Zusammensetzung $6 \text{ CsCl} \cdot \text{BiCl}_3$ zuschreibt. Remsen und Brigham² untersuchten den unter denselben Bedingungen entstandenen Stoff und fanden, daß er aus zwei verschiedenen Salzen, und zwar aus $3 \text{ CsCl} \cdot 2 \text{ BiCl}_3$ und aus $3 \text{ CsCl} \cdot \text{BiCl}_3$ bestünde.

Die von uns durchgeführten Versuche ließen erkennen, daß die so entstehenden Komplexsalze zufolge der zur Zurückdrängung der Hydrolyse des Wismutchlorids unbedingt notwendig vorhandenen großen H-Ionkonzentration, eine zu große Löslichkeit zeigten. Wenn auch etwa Zusätze von Alkohol oder Aceton die Löslichkeit dieser Niederschläge verringern würden, so liegt dadurch wieder

¹ Godefroy, Ber. 8 (1875) 9.

² Remsen und Brigham, Ann. Ch. Journ. 14 (1892), 172.

die Möglichkeit des Ausfallens von BiOCl vor; es würde sich dann um verwickelte Gleichgewichte handeln, die sehr von der Konzentration der miteinander reagierenden Stoffe abhängig sind. Aus all diesen Gründen verfolgten wir diese Reaktion nicht weiter.

9. Natriumsilikomolybdat.

Dieses Reagens wurde zuerst von Parmentier¹ als das am meisten empfindliche Reagens auf Caesium angegeben. Caesiumsilikomolybdat ist in der Kälte in salpetersaurer Lösung vollkommen unlöslich, während das entsprechende Rubidiumsalm etwas löslich sein soll, dagegen scheidet sich aus Kaliumsalzlösungen kein Niederschlag ab.

Das Reagens wurde nach den Angaben von Asch² mit teilweiser Abänderung wie folgt hergestellt: Eine siedend heiÙe Lösung von Natriumsilikat wird nach und nach mit einer Aufschlemmung von 20 g Molybdänsäure in Wasser versetzt, der ausfallende voluminöse Kieselsäureniederschlag mit Natronlauge gelöst, dann mit Salpetersäure bis zur starken Gelbfärbung versetzt, filtriert und auf dem Wasserbade auf ein Volumen von etwa 300 cm³ eingengt. Wir stellten fest, daß diese Lösung wesentlich empfindlicher ist, als eine solche von Natriumsilikomolybdat in salpetersäurehaltigem Wasser.

Löslichkeit, $t = 20^\circ$.

Caesiumsilikomolybdat $L = 0.4$, Rubidiumsilikomolybdat $L = 4.1$.

Dabei ist aber zu bemerken, daß diesen Zahlen nur bedingter Wert zukommt, da beide Salze stark hygroskopisch sind und besonders das Caesiumkomplexsalz schon beim Eindampfen partielle Zersetzung unter Blaufärbung erleidet. Es gelang uns nicht, diese Zersetzung wirksam zu verhindern.

Empfindlichkeit, $t = 20^\circ$.

5 cm³ m/600 CsCl geben mit 2 cm³ Reagens nach 10 Minuten, 5 cm³ m/12 RbCl nach 10 Minuten einen feinen gelben Nieder-

	Molarität		Zeit in Minuten	E	
	vor Hinzufügen des Reagens	nach			
Cs	m/600	m/840	10	$7.9 \times 10^{-4} \text{ g Cs}$	1 : 6325
Rb	m/12	m/17	10	$2.5 \times 10^{-2} \text{ g Rb}$	1 : 199
K			nicht fällbar		

¹ Parmentier, C. rend. 94 (1882), 213.

² Asch, Z. f. anorg. Ch. 28 (1901), 273.

schlag. Nach länger dauerndem Stehen geben noch doppelt verdünnte Lösungen Niederschläge (Übersättigungserscheinungen!). Dagegen erhält man unter denselben Bedingungen aus Kaliumionenlösungen auch nach längerer Zeit keinen Niederschlag. Insofern darf das Reagens als ein für die beiden seltenen Alkalimetalle charakteristisches und daher für den Nachweis geeignetes gekennzeichnet werden.

10. Phosphorwolframsäure.

Als Reagens wurde die reinste käufliche Phosphorwolframsäure Merck von der Zusammensetzung $P_2O_5 \cdot 20 WO_3 \cdot 11 H_2O + 16 H_2O$ verwendet. Sie wurde in 10prozentiger Lösung angewendet. Da im Schrifttum über die Darstellung von Caesium- und Rubidiumphosphorwolframat keinerlei Angaben gefunden wurden, so gingen wir von verschiedenen konzentrierten ($m/1$ bis $m/3$) Caesium- oder Rubidiumchloridlösungen aus, die wir in der Kälte unter Rühren mit überschüssigem Reagens fällten. Die Niederschläge wurden bei 110° getrocknet, sie enthielten trotzdem wechselnde Mengen an Wasser und waren durch adsorbierte Wolframsäure verunreinigt.

Analyse: Trotzdem führten wir mehrere Analysen durch, um wenigstens über die Zusammensetzung dieser Niederschläge annähernd unterrichtet zu sein. Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte in der üblichen Weise, durch Erhitzen in einem Jenenserrohre und Auffangen des Wassers über Chlorcalcium. Der Rückstand wurde in Ammoniak gelöst und die Wolframsäure durch Eindampfen mit Schwefelsäure bis zur Trockene abgeschieden. Es zeigte sich, daß sie nicht frei war von Phosphorsäure. Die Fällung der Phosphorsäure erfolgte mit Magnesiämischung, dann wurden die Ammonsalze abgeraucht, das Magnesiumion mit Barytwasser gefällt, der geringe Überschuß des Bariumions durch Schwefelsäure entfernt und im Filtrat das Alkali als Sulfat zur Wägung gebracht.

Der Gehalt der wasserfreien Verbindungen an Caesium betrug 10 bis 12%, an Rubidium 6.5 bis 8%.

Es ergibt sich jedenfalls, daß die Phosphorwolframate des Caesiums und Rubidiums wegen ihrer ungleichmäßigen Zusammensetzung als Wägungsformen nicht in Betracht kommen können, wohl aber kann man sie zur Abscheidung der beiden Elemente heranziehen. Wegen der außerordentlich feinkörnigen Struktur wendet man hier vorteilhaft zum Filtrieren Porzellansintermasse an.

Da keine sicher definierten Phasen vorlagen, so haben die unten wiedergegebenen Zahlen für die Löslichkeit nur bedingten Wert.

Caesiumphosphorwolframat $L = 0.04$, Rubidiumphosphorwolframat $L = 0.075$, Kaliumphosphorwolframat $L = 0.135$.

Empfindlichkeit, $t = 20^\circ$.

Als Reagens wurde eine 10prozentige Lösung von Phosphorwolframsäure verwendet.

5 cm^3 $m/19.000$ CsCl geben mit 2 cm^3 Reagens nach 10 Minuten, 5 cm^3 $m/1.800$ RbCl nach 10 Minuten eine gerade noch sichtbare weiße Trübung (Übersättigungserscheinungen!).

	Molarität		Zeit in Minuten	E	
	vor	nach			
	Hinzufügen des Reagens				
Cs	$m/19.200$	$m/26.880$	10	$2.5 \times 10^{-5} \text{ g Cs}$	1 : 202.400
Rb	$m/1800$	$m/2520$	10	$1.7 \times 10^{-4} \text{ g Rb}$	1 : 29.490

B. Folgerungen.

Faßt man die oben gemachten Erfahrungen zusammen, so kommt man zu folgenden Ergebnissen. Man kann die untersuchten schwerlöslichen Komplexverbindungen des Caesiums, Rubidiums und Kaliums bezüglich ihrer analytischen Verwendbarkeit in drei Gruppen einteilen. Zur ersten Gruppe gehören jene Niederschläge, die einheitlich und von den Fällungsbedingungen im weiten Maße unabhängig sind, es sind dies die Perchlorate, Pikrate und Bitartrate. Zur zweiten Gruppe zählen wir die weniger gut definierten Komplexe dieser Elemente mit der Silikomolybdän-, mit der Phosphorwolframsäure und die Kobaltinitrite, die zufolge ihrer Eigenschaften im ganz reinen Zustande nicht erhalten werden können, die dritte Gruppe endlich beinhaltet die schwerlöslichen Verbindungen mit Antimon(III)-chlorid, Zinn(IV)chlorid und Zinn(IV)bromid. Hier zeigte sich, daß zufolge des Bestehens verwickelter Gleichgewichtsverhältnisse bei der Fällung, die vor allem durch die große Neigung der komplexbildenden Ionen zur Hydrolyse bedingt sind, definierte Phasen nur bei ganz bestimmten H^+ -Ionenkonzentrationen erhalten werden können; aus diesem Grunde konnten auch vergleichende Löslichkeitsbestimmungen in Wasser nicht durchgeführt werden. Daraus ergibt sich, daß für quantitative Zwecke nur die Verbindungen der ersten Gruppe in Betracht gezogen werden können, deren Löslichkeit die folgende ist:

	Perchlorat	Pikrat	Bitartrat
Cs	15.74	3.08	71.130
Rb	10.04	3.80	8.520
K	16.82	5.06	5.415

Aus der Betrachtung der Tabelle ergibt sich, daß die Löslichkeiten von Caesium und Kaliumperchlorat und jene von Caesium und Rubidiumpicrat für sich praktisch identisch sind, aber auch der Unterschied zwischen Caesium- und Rubidiumperchlorat viel zu gering ist, als daß man darauf eine Trennung aufbauen könnte. Wohl aber zeigt sich ein großer Sprung in der Löslichkeit der Bitartrate des Caesiums und Rubidiums, der, falls das Rubidiumbitartrat genügend unlöslich ist, zur Grundlage einer quantitativen Trennung herangezogen werden könnte.

Für die Verwertbarkeit obiger Reaktionen in der qualitativen Analyse kommt ihre Empfindlichkeit in Frage. Und dafür können wir prinzipiell alle von uns untersuchten komplexbildenden Reaktionen gebrauchen. Vor allem ist zu sagen, daß wir leider kein spezifisches Caesium- oder Rubidiumreagens haben, ja in den meisten Fällen bildet auch das Kalium ähnlich aussehende Niederschläge. Der sicherste Nachweis des Caesiums und Rubidiums bei Gegenwart von Kalium ist jener mit Silikomolybdänsäure, durch die Kaliumion nicht gefällt wird, desgleichen ist die von uns empfohlene Reaktion mit Zinnbromwasserstoffsäure brauchbar, mit der Kalium ebenfalls keinen Niederschlag gibt. Handelt es sich aber nur um den Nachweis der beiden seltenen Alkalimetalle allein, dann ist die Reaktion mit Phosphorwolframsäure am empfindlichsten und erst dann folgt jene mit Natriumkobaltinitrit.

Über Carbamid- und Guanidinderivate der Sulfofettsäuren

(3. Mitteilung)

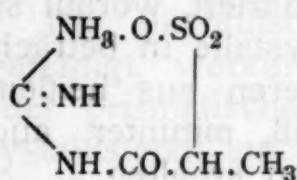
Von

Rudolf Andreasch

Aus dem Laboratorium der Bundes-Handelsakademie in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Februar 1925)

Guanido- α -sulfopropionsäure.



Um die Reihe der Guanidofettsäuren¹ zu vervollständigen, wurde die im Titel genannte Säure durch Einwirkung von neutralem Kaliumsulfid auf α -Brompropionylguanidin darzustellen versucht. Das zunächst notwendige Brompropionylguanidin wurde durch Erhitzen von gut getrocknetem Guanidinchlorhydrat (5 g) mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge von α -Brompropionylbromid (15 g statt 11.3) im Rohr im Kochsalzbade (105 bis 106°) dargestellt. Das Rohr öffnet sich nach mehrstündigem Erhitzen unter starkem Druck, wobei leicht ein Teil des Inhaltes herausgeschleudert wird. Man tut deshalb besser, das Rohr nach etwa einstündigem Erhitzen aufzublasen, die Gase herauszulassen, von neuem zuzuschmelzen und weiter zu erhitzen. Ein Teil des einen braunen Syrup darstellenden Rohrinhaltes wurde in Alkohol gelöst, mit Platinchlorid versetzt und die Flüssigkeit langsam verdampft. Beim Erkalten schieden sich aus der dunkelrot gewordenen Flüssigkeit körnige Krystalle aus, von der Farbe des Azobenzols, die in Wasser ziemlich leicht löslich waren.

Analyse.

0.163 g Substanz gaben 0.0504 g Pt.

Gef.: 18.64 g Pt.; ber.: 18.33% Pt.

Es lag mithin die Platinbromidverbindung des gesuchten α -Brompropionylguanidins $(\text{NH}_2 \cdot \text{C} : \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3)_2 \text{H}_2\text{PtBr}_6$ vor. Da viel eher ein Chloroplatinat zu erwarten gewesen wäre,

¹ Monatshefte für Chemie, 43, 489 (1923).

wurde aus einer Probe der Platinverbindung das Platin durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat nach Verflüchtigung des Schwefelwasserstoffs mit Soda neutralisiert, die Lösung verdampft und der Rückstand gegläht. In der mit demselben hergestellten Lösung wurde durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat auf Salzsäure geprüft. Ein anderer Teil des festen Rückstandes wurde mit Bichromat und konzentrierter Schwefelsäure erhitzt und so auf Chlorion untersucht. In beiden Fällen war das Resultat negativ.

Aus mehreren Röhren wurde der Bromwasserstoff durch Auspumpen entfernt, der Inhalt mittels Alkohol herausgespült, durch vorsichtigen Zusatz von 1 Äquivalent Ätzkali, in wenig Wasser gelöst, das Brompropionylguanidin freigemacht; nun erfolgte sofort der Zusatz von der 1 Molekül entsprechenden Menge Kaliumsulfid, wobei merkliche Erwärmung als Zeichen einer Einwirkung auftrat. Die Lösung wurde einige Zeit am Wasserbade erwärmt, von etwas ungelöst gebliebenem Öl abfiltriert, worauf sich beim Erkalten wasserhelle, stark glänzende Krystalle in beträchtlicher Menge abschieden. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden Tafeln von rhomboidalem Umriß, mitunter auch lanzenförmige Gebilde mit treppenartigem Aufbau erhalten.

Beim Erhitzen im Kapillarröhrchen sintert die Verbindung bei 295° und schmilzt bei etwa 306° unter Gasentwicklung und Schwärzung. Die Substanz ist in Alkohol fast unlöslich und verliert bei 100° nichts an Gewicht.

Analyse.

0.1283 g Substanz gaben 0.1162 g CO_2 und 0.0556 g H_2O ;

0.138 g Substanz gaben 25.8 cm^3 N bei 20° und 725 mm Druck;

0.1244 g Substanz gaben 0.147 g BaSO_4 .

Gef.: 24.700% C, 4.850% H, 21.620% N, 16.220% S;

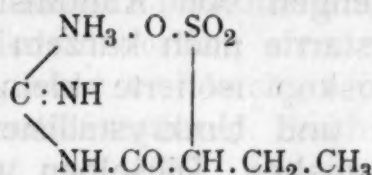
ber.: 24.600% C, 4.650% H, 21.530% N, 16.430% S.

Die Analyse beweist, daß das vollkommene Analogon der früher beschriebenen Guanidosulfoessigsäure¹ vorliegt. Da die Reaktion der wässerigen Lösung eine neutrale ist, muß man eine Bindung der Sulfogruppe mit der Amidogruppe des Guanidins im Sinne der gebrauchten Strukturformel annehmen. Daß der Verbindung nicht etwa ein doppelt so hohes Molekül zukommt, beweist die Molekulargewichtsbestimmung, welche nach der Siedepunktmethode mit Wasser als Lösungsmittel ausgeführt wurde.

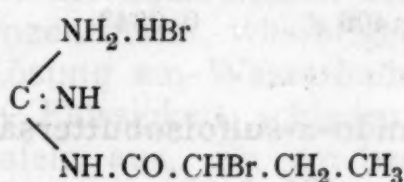
Siedepunkt 100° , Konstante 5.2.

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Erhöhung des Siedepunktes	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht berechnet
13 g	0.4055 g	0.085°	191	195

¹ Monatshefte für Chemie, 43, 489 (1923).

Guanido- α -sulfobuttersäure.

Um diese Verbindung herzustellen, mußte zunächst das bisher noch nicht bekannte α -Brombutyrylguanidin synthetisiert werden. Dazu wurden je 4·15 g getrocknetes Guanidinchlorhydrat mit 10 g α -Brombutyrylbromid in einer Einschmelzröhre auf 105° durch 1 Stunde erhitzt, der gebildete Brom- und Chlorwasserstoff abblasen gelassen und das Rohr noch 1 bis 3 Stunden weiter erhitzt. Der Rohrinhalt stellte eine dunkelgefärbte schmierige Masse dar, aus der durch Auspumpen der größte Teil des gebildeten Bromwasserstoffs entfernt wurde. Die Masse wurde in Alkohol gelöst, wobei keine Erwärmung auftreten soll, weil diese auf noch unverändertes Butyrylbromid hinweisen würde. Die alkoholische Lösung wurde durch Kochen mit Tierkohle gereinigt, worauf sich beim Einengen und Abkühlen tafelförmige oder prismatische Krystalle abschieden, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurden. Sie stellten dann lange, prismatische, harnstoffähnliche Krystalle dar, die sich als das Bromhydrat des α -Brombutyrylguanidins erwiesen:



Analyse.

0·178 g Substanz gaben mit Silbernitrat gefällt, 0·117 g AgBr.

Gef.: 28·32% BrH; ber. 28% BrH.

Aus einem anderen Teil des Rohproduktes wurde durch Platinchlorid das Platinsalz dargestellt; es bildete kurze dicke Prismen von granatroter Farbe und erwies sich als ein Bromchloroplatinat des Brombutyrylguanidins.

Analyse.

0·139 g Substanz gaben 0·0299 g Pt.

Gef.: 21·52% Pt;

ber. für $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{BrON}_3\text{HBr})_2\text{PtCl}_4$: 21·33% Pt.

In einer Probe des Salzes konnte nach Ausfällen des Platins mit Schwefelwasserstoff leicht Bromwasserstoff neben Chlorwasserstoff nachgewiesen werden.

Die Hauptmenge des Rohproduktes wurde zunächst zur Bindung des Bromwasserstoffs mit einem Äquivalente Ätzkali und dann sofort mit der einem Molekül entsprechenden Menge einer ziemlich konzentrierten Kaliumsulfidlösung versetzt, einige Zeit am

Wasserbade erwärmt und die Lösung eingeengt. Zunächst kristallisierten reichliche Mengen von Kaliumsulfat aus; die davon abgegossene Lösung erstarrte nach kurzem zu einem dünnen Brei, der unter dem Mikroskop isolierte kleine Prismen erkennen ließ. Nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Wasser wurden kurze dicke Nadeln erhalten. Dieselben waren aschefrei, enthielten Stickstoff und Schwefel und stellten die gesuchte Guanido- α -brombuttersäure dar. Beim Erhitzen tritt bei 300° schwaches Sintern ein, die Substanz wird dunkelfärbig und ist erst bei 314° unter Gasentwicklung geschmolzen. Die wässrige Lösung reagiert neutral.

Analyse.

0·1035 g Substanz gaben, nach Piria-Schiff verbrannt, 0·1163 g BaSO₄;

0·1976 g " " 34 cm³ N bei 17° und 747 mm Druck.

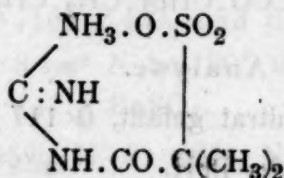
Gef.: 15·430% S, 20·130% N;

ber.: 15·320% S, 20·090% N.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Siedepunktmethode mit Wasser als Lösungsmittel ausgeführt.

Siedepunkt 100°. Konstante 5·2.

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Erhöhung des Siedepunktes	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht berechnet
12·5 g	0·406 g	0·084°	201	209

Guanido- α -sulfoisobuttersäure.

Bei Verwendung von α -Bromisobuttersäurebromid war der Ablauf der Reaktion ein viel weniger glatter. Schon beim Erhitzen des Säurebromides mit Guanidinchlorhydrat blieb stets ein Teil des Bromids unangegriffen, was sich daraus ergab, daß der Geruch des Bromides nicht verschwand und sich beim Zusammenbringen mit Alkohol ölige Tropfen des Esters bildeten unter gleichzeitiger Erwärmung der Mischung. Von dem zunächst gebildeten α -Bromisobutyrylguanidin konnte ein in granatroten Prismen krystallisierendes Bromoplatinat erhalten werden.

Analyse.

0·124 g Substanz gaben 0·0224 g Pt.

Gef.: 18·060% Pt.;

ber. für [H₂N·C(NH)NH·CO·CBr·(CH₃)₂·HBr]₂·PtBr₄: 17·860%.

Das Salz enthält, wie eine besondere Untersuchung ergab, kein anderes Halogen als Brom.

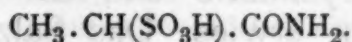
Nach Einwirkung von Kaliumsulfat auf das Rohprodukt konnte nach langer Mühe ein in dünnen harnstoffähnlichen Prismen kristallisierender Körper abgeschieden werden, der aschefrei war, Stickstoff und Schwefel enthielt, aber viel leichter löslich war als die bisher beschriebenen Guanidosulfofettsäuren. Auch zeigte die Substanz einen glatten Schmelzpunkt von 168° . Die vorhandene Menge der Substanz reichte nur für eine Schwefelbestimmung aus.

Analyse.

0.1644 g Substanz gaben, nach Piria-Schiff verbrannt, 0.182 g BaSO_4 .

Gef.: 15.20% S; ber.: 15.32% S.

Die wässrige Lösung der Substanz reagierte neutral.

Propionamid- α -sulfosäure.

Ammoniumsalz. Wie im Chloracetamid¹ läßt sich auch im Brompropionamid das Halogen durch den Sulfonrest ersetzen.

10 g α -Brompropionamid, das nach der Methode von C. A. Bischoff² durch Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung von α -Brompropionylbromid in Benzol dargestellt worden war, wurden mit der äquivalenten Menge von Ammoniumsulfid (8 g) in mäßig konzentrierter, wässriger Lösung zum Sieden erhitzt und dann die Lösung am Wasserbade eingengt. Aus der genügend konzentrierten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten große schiefwinkelige Tafeln aus, die am besten von dem gleichzeitig auskristallisierenden Ammoniumsulfat, das durch Oxydation aus dem Sulfid entstanden ist, durch mechanische Auslese getrennt werden können. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser und langsamem Verdunsten der Lösung an der Luft können große, mehrere Gramme schwere Tafeln von rhomboidalem Umriß erhalten werden. Der Körper ist in kaltem Alkohol sehr wenig löslich, etwas mehr in siedendem, sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. Das Salz ist krystallwasserfrei und verliert bei 120° nichts an Gewicht.

Analyse.

0.131 g Substanz gaben, nach Piria-Schiff verbrannt, 0.1791 g BaSO_4 ;

0.192 g gaben beim Einengen mit Platinchlorwasserstoffsäure 0.2488 g $\text{Pt}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6$.

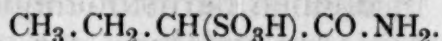
Gef.: 18.77% S, 10.53% NH_4 ;

ber. für $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4\text{NS}(\text{NH}_4)$: 18.84% S, 10.60% NH_4 .

Die Bildung erfolgte also nach der Gleichung: $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{NH}_4) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{Br}$.

¹ Monatshefte für Chemie, 45, 7 (1924).

² Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 30, 2313 (1897).

Butyramid- α -sulfosäure.

Kaliumsalz. Es wurde in gleicher Weise wie im vorstehenden Falle verfahren, nur für die Abscheidung des Reinproduktes mußte ein anderer Weg eingeschlagen werden. Nachdem das α -Butyramid mit der äquivalenten Menge (nebst kleinem Überschuß) Kaliumsulfid durch etwa eine halbe Stunde fast bis zum Sieden erwärmt worden war, wurde die Lösung ohne Rücksicht auf die sich ausscheidenden Salze auf ein kleines Volumen gebracht, mit dem mehrfachen Volumen Alkohol versetzt, zum Kochen erhitzt und kochend vom abgeschiedenen Kaliumsulfat und Kaliumbromid abfiltriert. Beim Erkalten des Filtrates krystallisierten mikroskopische feine, an beiden Enden zugespitzte Nadeln aus, die zu besenartigen Büscheln vereinigt waren. Abgesaugt stellten sie einen atlasglänzenden Krystallfilz dar, der sich als schwefel- und stickstoffhaltiges Kalisalz erwies. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, teilweise auch in siedendem Alkohol und Aceton. Zur Analyse wurde es mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es enthielt danach Krystallwasser und entsprach der Formel: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{K}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Analyse.

0·1383 g Substanz verloren bei 120° 0·0113 g H_2O ;

0·127 g getrockneter Substanz gaben 0·0533 g K_2SO_4 ;

0·1235 g Substanz gaben 0·0526 g K_2SO_4 ;

0·070 g „ „ 0·0786 g BaSO_4 .

Gef.: 8·17% H_2O , 18·84% K, 19·11% K, 15·42% S;

ber.: 8·07% H_2O , 19·05% K, 15·62% S.

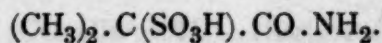
Ammoniumsalz. Das Ammoniumsalz wird in analoger Weise mittels Ammoniumsulfid hergestellt. Die Einwirkungsflüssigkeit wird eingengt, wobei zunächst hauptsächlich Ammoniumsulfat auskrystallisiert, die Mutterlauge mit Alkohol gefällt und der Niederschlag in heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten oder nach entsprechendem Einengen werden am Boden haftende Krystalldrusen erhalten, die aus kurzen, dicken und flächenreichen Prismen bestehen. Die Analyse zeigte, daß das gesuchte Ammoniumsalz vorlag.

Analyse.

0·1038 g Substanz gaben beim Eindampfen mit Platinchlorid und Ausziehen mit Alkohol 0·1266 g $\text{Pt}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6$.

Gef.: 9·92% NH_4 ;

ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{NH}_4) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$: 9·80% NH_4 .

Isobutyramid- α -sulfosäure.

Ammoniumsalz. Zur Darstellung des Ammoniumsalzes wurden 5·7 g α -Bromisobutyramid mit der äquivalenten Menge von

Ammoniumsulfid (4 g) in ziemlich konzentrierter Lösung durch kurze Zeit gekocht und die Flüssigkeit am Wasserbade so lange erwärmt, bis beim Erkalten keine Abscheidung von unverändertem Amid erfolgte. Man filtriert von etwas harziger Masse ab und engt weiter ein, wonach beim Erkalten kurze prismatische oder tafelförmige Krystalle ausfallen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren frei von Schwefelsäure und Bromwasserstoff sind.

Analyse.

0.1064 g Substanz gaben beim Verbrennen nach Piria-Schiff, 1341 g BaSO₄;
0.1633 g " " 0.2008 g Pt(NH₄)₂Cl₆.

Gef.: 17.300% S, 10.000% NH₄;

ber.: 17.410% S, 9.800% NH₄.

Es wurde auch bei einem im Handel vorkommenden und als Sedativum verwendeten, gebromten Säureamide, dem Diäthylbromacetamid oder Neuronal (C₂H₅)₂CBr.CO.NH₂ versucht, das Brom durch den Sulfonrest zu ersetzen. Es gelang aber nicht, trotz viel darauf verwendeter Mühe, aus dem Reaktionsgemisch Salze der betreffenden Sulfosäure abzuscheiden. Wahrscheinlich wird wie beim Kochen mit Wasser aus dem Neuronal Bromwasserstoff abgespalteten und α -Äthylkrotonsäureamid gebildet.¹

Weitere Versuche hatten den Zweck, die entsprechenden Sulfosäuren der Buttersäure, beziehungsweise Isobuttersäure herzustellen. Die dazu notwendigen α -Brombutyryl- und α -Bromisobutyrylharnstoffe wurden von v. d. Eeckhout im pharmakologischen Institute von Gottlieb² in Heidelberg pharmakologisch untersucht, aber gar nichts über ihre Darstellung und ihre Eigenschaften mitgeteilt, nicht einmal ein Schmelzpunkt ist angegeben.

Ich habe mich bemüht, durch Einwirkung von Brombutyryl-, beziehungsweise Bromisobutyrylbromid auf Harnstoff unter verschiedenen Bedingungen diese Harnstoffderivate herzustellen, aber ohne Erfolg. Entweder findet keine Einwirkung statt, oder man erhält nach der Entwicklung des Bromwasserstoffs dunkelfarbige Schmierer, aus denen nichts Krystallisierbares abzuscheiden war und die auch bei der Einwirkung von Sulfiten die gewünschten Sulfosäuren nicht ergaben. Ebenso blieb die Einwirkung der Äthylester der Brombuttersäure, beziehungsweise der Bromisobuttersäure auf Harnstoff unter Zusatz von Phosphoroxychlorid ohne Ergebnis. Hierbei wurden mitunter gut krystallisierende Salze erhalten, die aber Phosphorsäure in organischer Bindung enthielten und nicht weiter untersucht wurden. Ein anderer Weg, der in der Substitution von Butyryl-, beziehungsweise Isobutyrylharnstoff durch Brom bestünde, wurde vorläufig nicht beschritten.

Es wurde ferner ein Harnstoffderivat einer gebromten Säure, das eine Ringstruktur besitzt, nämlich die Bromdimethyldilitursäure,³ auf seine Fähigkeit hin, das Brom gegen die Sulfogruppe umzutauschen, untersucht.

¹ Arch. f. Pharmazie, 245, 178 (1908).

² Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol., 57, 347 (1907).

³ Monatshefte f. Chemie, 26, 16 (1895), W. Techow, Ber. d. D. chem. Ges., 27, 3085 (1894). Die Herren H. Biltz und K. Sedlatschek, Ber. d. D. chem. Ges., 57, 339 (1924) haben die Säure von neuem untersucht. Sie finden in Übereinstimmung mit Techow, daß das Natronsalz mit 4 Mol Krystallwasser krystallisiert, während ich nur 1 Mol finden konnte. Ich habe deshalb mein Originalpräparat das ganz gleichmäßige dünne Plättchen von etwa 4 bis 5 mm Länge und 2 mm Breite darstellte und auch bei der Durchmusterung unter der Lupe keinerlei Beimengungen

Wird eine Aufschlemmung der Dimethyldilitursäure mit einer äquivalenten Menge von Kaliumsulfit erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit sofort gelb, die Säure geht in Lösung und beim Erkalten fallen gelbe Krystalle eines Kalisalzes aus, das weder Brom noch Schwefel enthält und sich durch die Analyse als dimethyldilitursaures Kalium erweist.

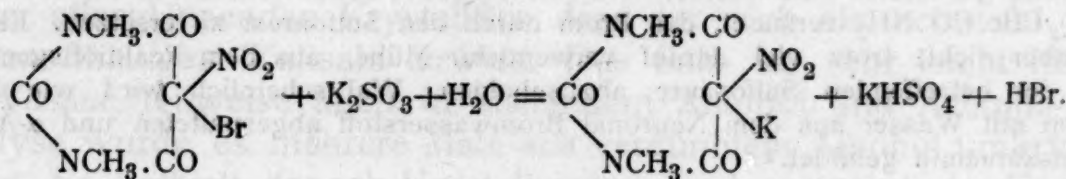
Analyse.

0.246 g Substanz gaben 0.089 g K_2SO_4 .

Gef.: 16.26% K;

ber. für $C_6H_6KO_5N_3$: 16.34% K.

Es wirkte also das Sulfite nur reduzierend, indem das Brom herausgeholt und durch Wasserstoff (beziehungsweise Kalium) ersetzt wurde, gemäß der Gleichung:



Die vorstehenden Untersuchungen wurden mit einer Unterstützung der Akademie aus der Erbschaft Czermak durchgeführt.

erkennen ließ, ebensowenig irgendein Anzeichen von Verwitterung aufwies, von neuem mit folgendem Resultat analysiert:

0.1975 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 120 bis 130° 0.0149 g H_2O und gaben 0.0591 g Na_2SO_4 .

Gef.: 7.54% H_2O , 9.69% Na;

ber. für $C_6H_6O_5NaN_3 + H_2O$: 7.47% H_2O , 9.54% Na.

Es existieren also bestimmt zwei verschiedene Natronsalze dieser Säure und sind meine abweichenden Resultate nicht einer Verunreinigung, wie die letztgenannten Autoren meinen, zuzuschreiben.

Zur Kenntnis des Lignins

I. Mitteilung: Über das Lignin des Fichtenholzes

Von

Alfred Friedrich und Jakob Diwald

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1925)

Unter Lignin versteht man im allgemeinen denjenigen Teil des Holzes, welcher bei der Hydrolyse desselben als nicht hydrolysierbarer, unlöslicher Anteil zurückbleibt und der als die eigentliche Inkrustsubstanz des Holzes betrachtet wird. Die chemische Literatur über das Lignin bietet ein vollkommen unklares Bild über die Beschaffenheit dieses Stoffes. Die Angaben der verschiedenen Autoren über den Kohlenstoffgehalt des Lignins schwanken zwischen 60 und 65%, die über den Methoxylgehalt zwischen 13 und 16%. Aus den bisherigen Untersuchungen ist ferner zu ersehen, daß mit der Bezeichnung »Lignin« eine Reihe verschiedener Produkte zusammengefaßt werden, von denen die meisten nur in Lauge löslich sind und die nur das braune huminartige Aussehen und das Vorhandensein von Methoxylgruppen als gemeinsames Kennzeichen haben.

Diese starken Abweichungen in den empirischen Daten des Lignins sind zum Teil durch die Art der Lignindarstellung bedingt, denn die Lignine sind verschieden je nach der Methode, nach welcher sie gewonnen wurden. Um einen einfachen Überblick über die Darstellungsmethoden des Lignins zu gewinnen, kann man dieselben in zwei große Gruppen einteilen. In die erste Gruppe gehören jene Methoden, bei welchen durch Anwendung verschiedener Agentien die Zellulose des Holzes in lösliche Form gebracht wird und das Lignin als unlöslicher Bestandteil zurückbleibt. Hierher gehören z. B. die Verfahren von Flechsig¹, Klason² und König³, welche die Zersetzung der Zellulose mit 70%iger Schwefelsäure durchführen, ferner Willstätter⁴, Béchamp⁵, Hägglund⁶, welche an Stelle der 70%igen Schwefelsäure hochkonzentrierte Salzsäure in Anwendung bringen. Die Methoden der zweiten Gruppe beruhen darauf, daß die Bindung der Zellulose mit dem Lignin gelockert und letzteres dem

¹ Zeitschr. f. physiol. Chem., 7, 523, 913 (1882 bis 1883).

² Zellulosechemie, IV., 81 (1923).

³ Pap.-Ztg., 34, 461 (1910).

⁴ Ber., 46, 2401 (1913).

⁵ Zit. bei A. Wohl und W. Krull, Zellulosechemie, II, 1 (1921).

⁶ Festschr. zum 70. Geburtstag von M. Hönig, Dresden und Leipzig, 1923, p. 24.

Holze durch verschiedene Lösungsmittel entzogen wird. Hierher gehören die Methoden von Jonass¹, Bühler², die durch Extraktion des Holzes mit siedendem Phenol das Lignin gewinnen, ferner Karrer und Widmer³, die zu demselben Zwecke Acetylbromid benützen. Auch anorganische Extraktionsmittel gelangten zur Anwendung, so z. B. von Paschke⁴, der sich des Aufschlußverfahrens mit Alkalikarbonat bedient, Beckmann⁵, der ligninhaltige Substanzen (Stroh) mit Ätzkali aufschließt usw. In diese Gruppe gehört auch das technisch so bedeutsame Sulfitlaugeverfahren der Zellulosefabriken.

Einen weiteren Grund, der für die Verschiedenartigkeit der Lignine in Betracht gezogen werden muß, bildet die Vorbehandlung des Holzes. Manche Autoren geben an, daß sie aus dem Holze die Harze und Gummisubstanzen entfernten, ehe sie dasselbe zur Ligningewinnung verwendeten. Andere erwähnen nur die Beseitigung der Harze; daneben finden sich aber auch eine Reihe von Arbeiten, in welchen das Holz samt den Begleitstoffen zur Ligningewinnung herangezogen wurde. Welch große Bedeutung jedoch bei der Ligningewinnung der Entharzung und Entgummierung des Holzes zukommt, ergibt sich schon aus der Tatsache; daß der Gehalt eines Holzes an diesen Begleitstoffen mindestens 10 bis 12% des Gesamtgewichtes ausmacht und diese Begleitsubstanzen später eine schwer oder überhaupt nicht mehr zu entfernende Verunreinigung des Lignins darstellen.

Bei fast allen Lignindarstellungsmethoden gelangen hochkonzentrierte Säuren oder andere energisch wirkende Agentien zur Anwendung, was die Möglichkeit ergibt, daß das Lignin selbst durch diese Agentien verändert wird. Eine Ausnahme unter den vielen Lignindarstellungsmethoden bildet die Methode von Grüss⁶, bei welcher nur eine etwa 17%ige Salzsäure zur Anwendung kommt. Die Ergebnisse dieses Autors weichen wesentlich von den Angaben der übrigen Autoren ab. Seine Methode beruht darauf, daß im entharzten und entgummierten Holz durch Anwendung nur »halbkonzentrierter« Salzsäure die Bindung zwischen Lignin und Zellulose gelockert wird und das erstere aus dem Hydrolyseprodukt durch Extraktion mit absolutem Alkohol gewonnen wird. Durch fortgesetztes fraktioniertes Fällern der alkoholischen Lösung mit Wasser erhielt Grüss schließlich einen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein fast weißes, krystallinisches Pulver vom Fp. 158° darstellte. Diesen Stoff bezeichnet der Autor als Lignin und schreibt ihm die Formel $C_{26}H_{46}O_{10}$ zu.

¹ Zeitschr. f. angew. Chemie, 34, 289 (1921).

² Chem. Ind., 1903, p. 138.

³ Helvet. Chim. Acta, 4, 700 (1921).

⁴ Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 465 (1921).

⁵ Zeitschr. f. angew. Chem., 32, 81 (1919).

⁶ Ber. d. bot. Ges., 38, 361 (1920), Ref. Zentralbl., 1921, II, 979.

Es erschien im Widerspruch mit allen bisherigen Erfahrungen, daß es gelingen sein sollte, das Lignin, das bis jetzt nur als braune, huminartige, schwer zu behandelnde Substanz bekannt war, in weißer, krystallisierter Form zu erhalten. Dessenungeachtet ist es jedoch sehr interessant, daß es möglich ist, durch Hydrolyse des Holzes mit verdünnter Salzsäure die Bindung des Lignins mit der Zellulose zu lockern und dann durch Extraktion mit Alkohol das Lignin von der unlöslichen Zellulose zu trennen. Diese Methode würde sonach einerseits eine Lignindarstellung ermöglichen, bei welcher eine Veränderung des Lignins durch die angewandten Agentien weniger zu befürchten ist, anderseits ein in Alkohol lösliches Lignin ergeben, welches der chemischen Untersuchung leichter zugänglich wäre als die bisher gewonnenen nur in Lauge löslichen Lignine. Wie die nachfolgenden Untersuchungen zeigen, ist durch diese Methode tatsächlich ein neuer Weg zur Erforschung des Lignins gegeben.

Die Lignindarstellung nach Grüss wurde durchgeführt, jedoch in Bezug auf die quantitative Entharzung und Entgummierung des Holzes, welche sich als nicht ausreichend erwies, einer Modifikation unterworfen. Es gelang tatsächlich nach 48stündiger Hydrolyse des Holzes mit 17%iger Salzsäure durch Extraktion mit Alkohol ein Produkt zu gewinnen, das aus seiner alkoholischen Lösung mit Wasser gefällt werden konnte. Die fraktionierte Fällung nach Grüss erwies sich als überflüssig, da die einzelnen Fraktionen untereinander vollkommen identisch waren.

Das nach diesem Verfahren gewonnene Lignin ist ein ganz helles, kakaofarbiges Pulver, das bei Temperaturen über 90° sich allmählich zu zersetzen beginnt. In frisch dargestelltem Zustande ist es in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, verdünnte Natronlauge löst es ebenfalls leicht, im Gegensatz zu Soda, in welcher es unlöslich ist. Bei mehrwöchigem Stehen ändert sich der Stoff durch das Alter, was in der Abnahme der Löslichkeit zum Ausdruck kommt. Der Nachweis von Pentosanen fiel negativ aus. Die Elementaranalysen dieses Stoffes, der im Laufe der vorliegenden Untersuchungen wiederholt dargestellt wurde, ergaben konstant einen Kohlenstoffgehalt von 63·3% und einen Wasserstoffgehalt von 6·5%. Diese Analysenwerte fallen in den Bereich der für das Lignin in der Literatur angegebenen Daten. Außerhalb dieses Bereiches steht jedoch der hohe Methoxylgehalt dieses Lignins mit 20·9%. Auf Grund der gesamten Analysen und der Molekulargewichtsbestimmung ergibt sich für das Fichtenholzlignin die empirische Zusammensetzung $C_{39}H_{48}O_{14}$. Diese Formel wird auch durch die Analysen einiger später zu besprechender Derivate des Lignins bestätigt. An dieser Stelle sei bemerkt, daß dieses Lignin in seiner empirischen Zusammensetzung mit dem von Grüss erhaltenen weißen, krystallisierten Lignin vom Fp. 158° auch nicht annähernd übereinstimmt. Es muß dahingestellt bleiben, welchen Stoff Grüss als »Lignin« isolierte, nachdem der für das Lignin

so charakteristische Methoxylgehalt vom Autor nicht angegeben wird.

Dagegen scheint eine gewisse Übereinstimmung mit dem von E. Schmidt¹ beschriebenen, in Alkohol löslichen, die Hydrolyse verhindernden Anteil des Lignins zu bestehen.

Wie aus dem bisher Gesagten ersichtlich, ist das durch Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure gewonnene Lignin ein Produkt, welches durch seine Löslichkeit, seine helle Farbe sowie seinen hohen Methoxylgehalt gegenüber den in der Literatur beschriebenen tiefbraunen, unlöslichen Ligninen gekennzeichnet ist. Zur Unterscheidung von Ligninen, die nach anderen Methoden dargestellt wurden, bezeichnen wir im Laufe dieser Arbeit das helle, lösliche Lignin als Primärlignin.

Es war von großem Interesse, zu wissen, welche Beschaffenheit das Fichtenholzlignin zeigt, wenn dasselbe nach der Lignindarstellungsmethode von Willstätter und Zechmeister gewonnen wird. Durch Behandlung des entharzten und entgummierten Fichtenholzes mit hochkonzentrierter Salzsäure wurde ein Lignin von tiefbrauner Farbe gewonnen, welches nur in Lauge löslich war und einen Methoxylgehalt von 14·8%₀ ergab. Das Produkt erwies sich als identisch mit den von Willstätter beschriebenen Ligninen. Der krasse Unterschied in den Eigenschaften des Primärlignins und des aus dem gleichen Material nach der Methode von Willstätter und Zechmeister gewonnenen Lignins läßt erkennen, daß durch die Anwendung von hochkonzentrierter Salzsäure eine tiefgreifende Veränderung des Lignins hervorgerufen wurde. Um einen Einblick in diesen Vorgang zu gewinnen, wurde das Primärlignin mit hochkonzentrierter Salzsäure behandelt. Das isolierte und getrocknete Reaktionsprodukt war von tiefbrauner Farbe, spezifisch schwerer als das Primärlignin, in allen Lösungsmitteln fast unlöslich, mit Ausnahme von Lauge. Die Analyse des Reaktionsproduktes ergab keine wesentliche Änderung im Kohlen- und Wasserstoffgehalt, dagegen war der Methoxylgehalt von 20·9%₀ des Primärlignins auf 16·8%₀ gesunken. Das Primärlignin wurde sonach durch Einwirkung von hochkonzentrierter Salzsäure zu einem nur mehr in Lauge löslichen Produkte kondensiert. Wenn Pringsheim² die Ansicht vertritt, daß das Willstätter-Lignin infolge seiner Darstellung mit hochkonzentrierter Salzsäure seine Acetylgruppen verliert, so kann man auf Grund obiger Versuche hinzufügen, daß gleichzeitig auch ein Teil der Methoxylgruppen abgespalten wird.

Aus den bisherigen Untersuchungen geht mit voller Deutlichkeit hervor, daß es für die Erforschung des Lignins von grundlegender Bedeutung ist, nach welcher Methode das Lignin aus dem Holze gewonnen wird. Die meisten bisher angewandten Methoden zur Darstellung des Lignins ergeben nur Kondensationsprodukte des

¹ Ber. 56, 23 (1923).

² Zeitschr. f. physiol. Chemie, 105, 179.

Lignins, die infolge ihrer Unlöslichkeit und ihres huminartigen Charakters der chemischen Untersuchung die größten Schwierigkeiten entgegengesetzten.

Wie sich aus dem Molekulargewicht und dem Methoxylgehalt des Primärlignins ergibt, sind im Molekül desselben fünf Methoxylgruppen vorhanden. Gelegentlich einer Darstellung des Primärlignins, bei welcher die Entgummierung des Holzes ausnahmsweise mit warmer Lauge durchgeführt wurde, zeigte das erhaltene Produkt nur einen Methoxylgehalt von 16.7% und eine Senkung des Kohlenstoffwertes um 0.7%, was auf die Abspaltung einer Methoxylgruppe hindeutet. Um das Verhalten des Primärlignins mit 20.9% Methoxyl gegen warme Lauge feststellen zu können, wurde dasselbe in 2*n* Natronlauge unter mäßigem Erwärmen gelöst und nach einiger Zeit mit verdünnter Salzsäure wieder gefällt. Das erhaltene Produkt zeigte 12.7% Methoxyl, was in bezug auf das Ligninmolekül einer Abspaltung von zwei Methoxylgruppen entspricht. Dieses aus warmer Lauge umgefällte Produkt ist zum Unterschied vom Ausgangsmaterial in Soda löslich. Aus diesem Versuchsergebnis kann man schließen, daß von den fünf Methoxylgruppen des Primärlignins zwei esterartig gebunden sind, während für die restlichen drei eine ätherartige Bindung anzunehmen ist. Das Vorhandensein von Estermethoxylgruppen gibt eine Erklärung dafür, warum die anderen Autoren, welche das Lignin mit Hilfe konzentrierter Säuren oder Laugen darstellen, nur einen Methoxylgehalt von 13 bis 16% finden.

Zu den charakteristischen Eigenschaften des Primärlignins gehört, daß es in organischen Lösungen bei stärkerer Konzentration eine tiefbraune Farbe annimmt, beim Fällern jedoch wieder als helles Pulver erhalten wird. Es ist anzunehmen, daß es sich hier um eine Polymerisationserscheinung handelt, bedingt durch die Anwesenheit einer Aldehydgruppe, da das Primärlignin auch Fehling'sche Lösung reduziert. Das Reduktionsvermögen des Primärlignins gegenüber Fehling'scher Lösung wurde quantitativ bestimmt. Das eigenartige chemische Verhalten des Primärlignins ermöglichte es jedoch nicht mit den bisher gebräuchlichen organischen Methoden die Aldehydgruppe experimentell einwandfrei nachzuweisen. Es wurde versucht, die Aldehydgruppe durch Oxydation in eine Karboxylgruppe überzuführen, ohne den Hauptkomplex des Moleküles wesentlich zu verändern. Bei vorsichtiger Oxydation der schwach alkalischen Lösung des Primärlignins mit 3%igem Wasserstoffsuperoxyd wurde nach kurzer Zeit ein hellgelbes Oxydationsprodukt erhalten, welches keinerlei Polymerisationserscheinungen mehr aufwies. Wie vorauszusetzen war, wurden durch die Behandlung mit warmer Lauge auch zwei Methoxylgruppen verseift. Statt der erwarteten Formel $C_{33}H_{35}O_{10}COOH(OCH_3)_3$ kommt dem Oxydationsprodukt auf Grund der Analyse die Formel $C_{28}H_{33}O_9(OCH_3)_3$ zu. Es wurden also trotz der vorsichtigen Oxydation sechs Kohlenstoffatome abgespalten. In welcher Form dies vor sich gegangen ist, konnte nicht festgestellt werden.

Zum weiteren Nachweis der Aldehydgruppe wurde die Kondensation mit Phenylhydrazin versucht. Die bei einer Reihe verschiedener Darstellungsmethoden erhaltenen Kondensationsprodukte sind untereinander identisch, stimmen jedoch in ihren analytischen Daten nicht mit den für ein Phenylhydrazon des Primärlignins berechneten Werten überein. Für das Phenylhydrazinkondensationsprodukt ergibt sich die Summenformel $[C_{30}H_{27}NO_7(CH_3)_3]_x$, wobei $x > 2$ ist, da aus der Molekulargewichtsbestimmung nach Barger-Rast hervorgeht, daß dieses über 2000 liegen muß. Das Kondensationsprodukt ist von rostbrauner Farbe, in organischen Lösungsmitteln gleich löslich wie das Primärlignin, dagegen fast unlöslich in Lauge. Es zeigt keine Polymerisationserscheinungen und kein Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung. Nachdem bei zahlreichen verschiedenen Darstellungen immer der gleiche Stoff erhalten wurde, muß angenommen werden, daß es sich um ein einheitliches Kondensationsprodukt handelt, wenn es auch in seiner Zusammensetzung von den theoretisch zu erwartenden Phenylhydrazon des Primärlignins abweicht. Zur Kontrolle wurde die Darstellung des Semikarbazons des Primärlignins versucht; der Stickstoffgehalt dieses Stoffes zeigte jedoch dieselbe Differenz gegenüber dem berechneten Werte wie das Phenylhydrazinkondensationsprodukt.

Zur Feststellung von etwa vorhandenen, mehrfachen Bindungen wurde die Anlagerung von Brom versucht, da die Prüfung mit Kaliumpermanganat wegen der leichten Oxydierbarkeit des Lignins nicht möglich ist. Die Bromierung des Primärlignins zeigte, daß neben einer eventuellen Addition zugleich auch Substitution eintrat, was an der starken Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen deutlich sichtbar war. Schon bei einer Einwirkungsdauer von einer Minute nimmt das Primärlignin fast 30% Brom auf. Je nach der Dauer der Reaktion und der Menge des zugeführten Broms wurden Stoffe erhalten, deren Analysen auf die Aufnahme von 4, 5 und 6 Bromatomen schließen lassen. Außerdem wurden auch Bromprodukte gewonnen, die analytisch die gleiche Zusammensetzung zeigten, in der Löslichkeit jedoch voneinander verschieden waren. Der Methoxylgehalt der Bromprodukte wurde sehr niedrig zu zirka 7% befunden, was durch die Aufnahme von Brom allein nicht erklärt werden kann, dagegen vermuten läßt, daß bei der Bromierung vielleicht auch Abspaltung von Methylbromid eingetreten ist. Als Ergebnis der Bromierung kann man sagen, daß die Einwirkung von Brom tiefgreifende Veränderungen im Molekül des Primärlignins hervorruft und daher keine Schlüsse auf den Reaktionsvorgang gezogen werden können.

Die Löslichkeit des Primärlignins in Lauge sowie seine Unlöslichkeit in Soda lassen auf das Vorhandensein von freien phenolischen Hydroxylgruppen schließen. Zu ihrer Bestimmung wurde die Benzoylierung und Methylierung des Primärlignins durchgeführt. Die Benzoylierung ergab ein Produkt, welches in seinen analytischen

Daten genau auf den berechneten Wert eines Tribensoates des Primärlignins stimmt. Dagegen war es trotz vieler Versuche nicht möglich, ein analoges, dreifach methyliertes Primärlignin darzustellen. Es konnte nur ein einfach methyliertes Produkt mit 25·2% Methoxyl erhalten werden. Dieses methylierte Produkt ist bereits in Lauge unlöslich, kann somit keine phenolische Hydroxylgruppe mehr enthalten. Es läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, worauf es beruht, daß bei der Benzoylierung ohne Schwierigkeit ein Trisubstitutionsprodukt erhalten wird, während die Methylierung nur ein Monosubstitutionsprodukt ergibt. Möglich ist jedoch, daß auch bei der Benzoylierung nur die eine phenolische Hydroxylgruppe in Reaktion getreten ist, während der Eintritt der beiden anderen Benzoylreste durch die Annahme einer Reaktion mit dem Hydrat eines Aldehyds zu erklären wäre. Über einen ähnlichen Fall berichten J. Powels und Withaker¹ in einer Arbeit über das Lignin des Flachses, bei welchem ebenfalls fünf Acetylreste, dagegen nur drei Methylgruppen in das Molekül eingetreten sind.

Interessant sind die Versuchsergebnisse über die Farbenreaktionen des Primärlignins. Die für das Holz seit langem bekannten charakteristischen Farbenreaktionen, die Gelbfärbung durch salzsaures Anilin und die Rotviolettärbung mit salzsaurem Phloroglucin zeigt das Primärlignin im erhöhten Maße. Für diese Farbenreaktionen des Holzes werden von den verschiedenen Autoren sowohl der Zusammenhang des Lignins mit dem Vanillin, wie auch das Vorhandensein von aldehydischen Stoffen aus der Familie des Coniferylalkohols als bedingend angenommen. Czapek² isolierte aus dem Holz eine Substanz, welche er mit »Hadromal« bezeichnet und die er für den eigentlichen Urheber der Farbenreaktion hält. Über die Natur des Hadromals ist jedoch Näheres nicht bekannt. Was die Farbenreaktion des Primärlignins betrifft, so ist mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß dieselben durch die freie Aldehydgruppe des Primärlignins bedingt sind. So zeigen z. B. jene Derivate des Primärlignins, in welchen eine freie Aldehydgruppe nicht mehr anzunehmen ist, auch die Farbenreaktion nicht. Fügt man zu einer verdünnten alkoholischen Lösung des Primärlignins überschüssiges salzsaures Anilin, so tritt sofort Gelbfärbung auf. Durch weiteres Zufügen von Primärlignin läßt sich nun eine hochkonzentrierte Lösung desselben darstellen, ohne daß die typische Polymerisationserscheinung des Primärlignins zu beobachten ist. Es tritt lediglich nur eine Vertiefung des gelben Farbtones ein. Durch Zusatz von Wasser wird aus der alkoholischen Lösung ein gelbes Produkt gefällt, das beim neuerlichen Auflösen mit Alkohol mit derselben Farbe in Lösung geht und dessen Stickstoffgehalt auf eine Additionsverbindung von einem Molekül Primärlignin mit einem Molekül salzsaurem Anilin schließen läßt. Anders liegen die Verhältnisse bei

¹ C. 1924, 30. April, 2271.

² Zeitschr. f. physiol. Chemie, 27, 141 (1899).

der Phloroglucinreaktion. Diese Farbenreaktion ist von der Anwesenheit konzentrierter Salzsäure abhängig. Versucht man hier das Reaktionsprodukt durch Fällen mit Wasser zu isolieren, so erhält man zwar ein schwach rotviolett gefärbtes, amorphes Pulver, welches jedoch nicht als der Urheber der Farbenreaktion anzusehen ist, da es beim neuerlichen Auflösen in Alkohol die Rotfärbung nicht zeigt. Chemisch reines Vanillin zeigt die gleichen Farbreaktionen wie das Primärlignin.

Überblickt man die gesamten bisherigen Ergebnisse, so läßt sich sagen, daß sich durch Hydrolyse des Holzes mit verdünnter Salzsäure ein primäres Lignin gewinnen läßt, welches sich wie ein chemisch einheitlicher Stoff verhält und in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften wesentlich von den nach anderen Methoden dargestellten Ligninen unterscheidet. Dem Primärlignin des Fichtenholzes kommt die Formel $C_{39}H_{48}O_{14}$ zu. Von den Sauerstoffatomen sind drei als Äthermethoxyl-, vier Atome als Estersauerstoffatome und eines als phenolisches Hydroxylsauerstoffatom bestimmt worden. Auf Grund des Reduktionsvermögens, der Polymerisationserscheinung und der Farbenreaktionen wäre auch ein Karbonylsauerstoffatom anzunehmen, obwohl dasselbe experimentell nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Azetylgruppen wurden nicht gefunden. Die restlichen Sauerstoffatome müssen einstweilen als Brückensauerstoffatome angenommen werden.

Unabhängig von diesen Daten ergibt die Untersuchung auch Anhaltspunkte, welche auf das Gefüge des Hauptkomplexes des Moleküls schließen lassen. Es ist bemerkenswert, daß die analytischen Daten des Primärlignins der Fichte denen des Vanillins ähnlich sind und das Molekulargewicht rund das Fünffache des letzteren beträgt. Diese Übereinstimmung ist um so bedeutungsvoller, als bei der Darstellung des Primärlignins ein intensiver Geruch nach Vanillin auftritt. Berücksichtigt man noch die auffallende Analogie in den Farbenreaktionen des Primärlignins und Vanillins, so findet die von einigen Autoren¹ ausgesprochene Annahme, daß ein enger konstitutioneller Zusammenhang zwischen dem Lignin und dem Vanillin, beziehungsweise anderen Aldehyden dieser Körperklasse besteht, eine neuerliche Bestätigung. Die schonende Darstellungsart des Primärlignins sowie sein hoher Methoxylgehalt lassen es als ausgeschlossen erscheinen, daß dadurch eine wesentliche Veränderung im Molekül des Lignins vor sich gegangen ist. Die strittige Frage, ob dem Lignin aliphatische oder aromatische Struktur zukommt, wird durch die vorliegenden Untersuchungen insoweit geklärt, als im Lignin aromatische Kerne als bereits vorhanden angenommen werden müssen.

Im Anschluß an diese Arbeit wurde die Untersuchung der Primärlignine anderer Hölzer in Angriff genommen, worüber wir demnächst berichten.

¹ Siehe Riefenstahl, »Der gegenwärtige Stand der Ligninchemie«, Zeitschr. f. angewandte Chem., 169, 184 (1924).

Herrn Prof. Emil Fromm, der uns stets fördernd entgegenkam, sei an dieser Stelle unser bester Dank ausgesprochen.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Primärlignins.

Feingesiebtetes Fichtensägemehl wird zur Entfernung der Harze mit einem Alkohol-Benzol-Gemisch (1 : 1) sieben Stunden im Soxhlet-Apparat extrahiert. Nach dieser Extraktion gibt das Holz auch beim Kochen im Alkohol-Benzol-Gemisch unter Rückflußkühlung keine Harzbestandteile mehr ab. Das extrahierte Holz wird durch Waschen mit Alkohol und Wasser gereinigt. Zur Entfernung der Gummisubstanzen wird es mit der fünfzigfachen Menge 5%iger Natronlauge versetzt und unter zeitweisem Umrühren 36 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird die Lauge durch Dekantieren entfernt und durch die gleiche Menge frischer Lauge ersetzt. Nach viermaliger Durchführung dieser Extraktion von je 36 Stunden ist das Holz von Gummisubstanzen quantitativ befreit und die Lauge ergibt nach neuerlicher Extraktion beim Versetzen mit Alkohol keine Gummifällung mehr. Die einmalige Entgummierung des Holzes nach Grüss erwies sich als vollkommen unzureichend. Das entgummierte Holz wird durch Waschen mit kaltem Wasser, verdünnter Essigsäure und schließlich heißem Wasser von der Lauge befreit. Bei dieser Gelegenheit tritt ein intensiver Vanillingeruch auf. Das gereinigte Holz wird bei 60 bis 70° getrocknet. Sobald es staubtrocken geworden ist, wird es mit der gleichen Gewichtsmenge Salzsäure (ein Volumen HCl $d = 1.17$ + ein Volumen H₂O) innig verrieben, dann 48 Stunden sich selbst überlassen. Nach Ablauf dieser Zeit wird diese Masse mit der zehnfachen Menge 96%igen Alkohols 8 bis 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die dunkelbraune alkoholische Lösung wird durch Filtrieren von Sägemehl getrennt, auf ein Drittel eingengt und dann mit der zehnfachen Menge Wasser versetzt, wobei das Primärlignin als ganz hellbrauner, amorpher Niederschlag ausfällt. Ein Zusatz von einer geringen Menge Mineralsäure erwies sich als empfehlenswert, da sich das gefällte Lignin dadurch zu größeren Flocken ballt und leichter filtriert werden kann. Durch neuerliches Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser kann das Lignin gereinigt werden. Zur Darstellung von reinstem Material wurde diese Umfällung dreimal wiederholt.

Bei dieser Darstellungsart ist es von wesentlicher Bedeutung, daß das hydrolisierte Holz in salzsäurefeuchtem Zustand zur Extraktion mit Alkohol gelangt. Entfernt man vor der Alkoholextraktion die Salzsäure durch Auswaschen mit Wasser, so geht bei der Extraktion nichts in Lösung. Das so gewonnene Primärlignin ist in Alkohol, Chloroform, Aceton, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Essigsäureäthylester leicht löslich, dagegen unlöslich in Äther und Benzol. Das Primärlignin ist sehr hygroskopisch. Die Ausbeute be-

trägt rund 8 bis 10%, bezogen auf lufttrockenes Fichtenholz. Dieses enthielt 8% Wasser. Durch neuerliche Hydrolyse und Alkohol-extraktionen können nur mehr geringe Mengen Primärlignin gewonnen werden.

Die Analysen des Primärlignins ergaben:

1. 4·617 mg Substanz	lieferten	10·710 mg CO ₂ ,	2·670 mg H ₂ O
2. 4·739	»	10·966	2·740
3. 4·365	»	10·135	2·500
4. 3·924	»	9·074	2·285

1. 4·282	»	6·655 mg AgJ
2. 4·885	»	7·790
3. 4·141	»	6·550
4. 3·450	»	5·600
5. 2·601	»	4·100

Ber. für C₃₄H₃₃O₉ (OCH₃)₅: 63·220% C, 6·530% H, 20·950% CH₃O

Gefunden:	1. 63·28	6·47	20·54
	2. 63·27	6·47	21·07
	3. 63·34	6·41	20·90
	4. 63·09	6·51	21·45
	5.		20·88

Primärlignin, bei dessen Darstellung das Holz mit warmer Natronlauge entgummiert wurde:

4·844 mg Substanz	lieferten	11·160 mg CO ₂ ,	2·690 mg H ₂ O
4·358	»	5·542 mg AgJ.	

Ber. für C₃₄H₃₃O₁₀ (OCH₃)₄: 62·790% C, 6·380% H, 17·080% CH₃O

Gef.:	62·85	6·21	16·80
-------	-------	------	-------

Verseifung des Primärlignins durch Natronlauge.

1 g Primärlignin wurde unter mäßigem Erwärmen in 2 n Natronlauge gelöst und zwei Stunden sich selbst überlassen. Durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wird das Reaktionsprodukt gefällt, die Fällung abfiltriert, durch neuerliches Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt und schließlich bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Wasser gewaschen. Das Verseifungsprodukt ist im Gegensatz zum Ausgangsmaterial auch in Soda löslich.

5·275 mg Substanz	lieferten	12·140 mg CO ₂ ,	2·785 mg H ₂ O
7·601	»	7·280 mg AgJ	
4·796	»	4·722	

Ber. für C₃₄H₃₅O₁₁ (OCH₃)₃: 62·340% C, 6·220% H, 13·060% CH₃O

Gef.:	62·78	5·90	12·65
			13·02

Kondensation des Primärlignins mittels Salzsäure.

Primärlignin wurde in überschüssiger hochkonzentrierter Salzsäure ($d = 1.21$) suspendiert und einige Stunden stehen gelassen. Die Salzsäure wurde dann mit Wasser verdünnt, der Niederschlag abfiltriert und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen.

Die Analyse ergibt folgende Werte:

4.491 mg Substanz	lieferten	10.470 mg CO ₂ ,	2.560 mg H ₂ O	63.600% C,	6.380% H
5.94	"	13.260	3.130	63.53	6.15
5.205	"	6.424 mg AgJ,	16.310% CH ₃ O		
4.309	"	5.500	16.87		

Darstellung der Bromeinwirkungsprodukte.

Zur Darstellung der Bromeinwirkungsprodukte wurde das Primärlignin in Eisessig gelöst und eine Lösung von Brom in Eisessig zugefügt. Es tritt Bromwasserstoffentwicklung ein; die Aufnahme von Brom kann infolge der dunklen Farbe der Lösung nicht beobachtet werden. Zur Gewinnung der Bromprodukte kann man dieselben durch Zufügen von Wasser fällen. Am besten läßt man einige Zeit stehen, bis sich die Fällung absetzt, dekantiert die überschüssige Flüssigkeit und saugt den Niederschlag ab. Diese Bromprodukte halten Spuren von freiem Brom zurück, welches durch Umfällen oder Auswaschen nicht entfernt werden kann. Das Bromprodukt muß zu diesem Zwecke in wässriger Suspension mit Wasserdampf ausgeblasen werden. Die in den verschiedenen Produkten gefundenen Werte für Brom stimmen annähernd mit den für die Aufnahme von 4, 5 oder 6 Bromatomen gerechneten Werte überein. Dagegen sind die Kohlenwasserstoff- und Methoxylwerte mit der Theorie nicht in Einklang zu bringen, was auf eine weitgehendere Veränderung im Molekül des Primärlignins schließen läßt. Alle Bromprodukte sind amorph, von rotbrauner Farbe, in der Löslichkeit ähnlich wie das Primärlignin und zersetzen sich beim Erhitzen über 100°.

1. Bromprodukt nach der beschriebenen Art gewonnen, Reaktionszeit eine Minute. Die Analyse läßt auf die Aufnahme von vier Bromatomen schließen. (Theorie: 30.19% Brom.)

4.720 mg Substanz	lieferten	3.290 mg AgBr,	29.660% Br.
6.253	"	4.359	29.66
4.966	"	8.219 mg CO ₂ ,	1.900 mg H ₂ O, 45.150% C, 4.280% H.

2. Bromprodukte, gewonnen durch einstündige Einwirkung von Brom. Zur Gewinnung des Reaktionsproduktes wurde nach Ablauf einer Stunde Wasserdampf in die Lösung eingeblasen, bis das überschüssige Brom und der größte Teil der Essigsäure entfernt waren. Das Reaktionsprodukt konnte in einen alkohollöslichen und in einen

alkoholunlöslichen Anteil getrennt werden. Die beiden Produkte sind äußerlich voneinander nicht zu unterscheiden, die Analysen ergaben für beide Stoffe dieselben Zahlen und weisen auf die Aufnahme von fünf Bromatomen hin. (Theorie: 35.09% Br.)

Alkohollösliches Bromprodukt:

5.724 mg	Substanz	lieferten	8.075 mg	CO ₂ ,	1.715 mg	H ₂ O	38.49% C, 3.35% H
8.000	"	"	6.875 mg	AgBr	36.57% Br		
2.411	"	"	1.210 mg	AgJ	6.63% CH ₃ O.		

Alkoholunlösliches Bromprodukt:

5.895 mg	Substanz	lieferten	8.410 mg	CO ₂ ,	1.830 mg	H ₂ O	38.92% C, 3.47% H
7.900	"	"	6.800 mg	AgBr	36.63% Br		
3.786	"	"	1.970 mg	AgJ	6.88% CH ₃ O		
3.587	"	"	1.955		7.20		

3. Bromprodukt, gewonnen durch vierstündige Einwirkung von Brom. Das Produkt wurde nach der eingangs beschriebenen Methode gewonnen. Es zeigt geringere Löslichkeit und wurde aus dem Reaktionsprodukt durch Auswaschen desselben mit Alkohol und Äther erhalten. Außer in Alkohol leicht löslichen Anteilen wurde in ganz geringer Ausbeute auch ein ätherlösliches Produkt isoliert, was bisher bei keinem Ligninderivat beobachtet werden konnte. Die Analyse des gereinigten Bromproduktes läßt auf die Aufnahme von sechs Bromatomen schließen (Theorie: 39.34% Br.)

3.793 mg	Substanz	lieferten	5.300 mg	CO ₂ ,	1.065 mg	H ₂ O	38.12% C, 3.14% H
4.124	"	"	3.794 mg	AgBr	39.15% Br		
4.410	"	"	4.110		39.66		

Oxydation des Primärlignins.

Primärlignin wird in verdünnter Natronlauge gelöst und unter allmählicher Zugabe von 3%igem Wasserstoffsuperoxyd am Wasserbade erwärmt, wobei sich die dunkle Farbe der Lösung aufhellt. Sobald die Lösung goldgelb geworden ist, was in zirka zwei Stunden der Fall ist, wird die Oxydation unterbrochen. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure wird das Produkt gefällt und nach dem Filtrieren bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Durch neuerliches Auflösen in Alkohol und Fällern mit Wasser wird es gereinigt. Das Oxydationsprodukt ist ein amorphes Pulver von hellgelber Farbe, zeigt keine Polymerisationserscheinung, kein Reduktionsvermögen und gibt die Farbenreaktionen des Primärlignins nicht. Die Löslichkeit ist gleich wie beim Primärlignin. Es zersetzt sich allmählich bei Temperaturen über 100°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

4·550 mg	Substanz	lieferten	10·200 mg	CO ₂ ,	2·570 mg	H ₂ O
5·120	"	"	11·500	"	2·940	"
2·729	"	"	3·190 mg	AgJ		
5·817	"	"	6·780			
Ber. für C ₂₈ H ₃₈ O ₉ (OCH ₃) ₃ (M = 606·5): 61·36% C, 6·98% H, 15·30% CH ₃ O						
Gef.:			61·16	6·32	15·45	
			61·27	6·42	15·40	

Kondensation des Primärlignins mit Phenylhydrazin.

Zur Darstellung des Phenylhydrazons wurde eine Reihe von Methoden in Anwendung gebracht, die alle zu demselben Stoff führten. Man kann das Produkt dadurch gewinnen, daß man zu einer alkoholischen Lösung des Primärlignins eine Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat (1:1·5) in Alkohol im Überschuß hinzufügt und das Reaktionsprodukt nach zwölfstündigem Stehen durch Zusatz von Wasser ausfällt. Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf zwei Tage ergab das gleiche Resultat. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade wird dasselbe Produkt in 3 bis 4 Stunden erhalten. Die Darstellung wurde auch in der Weise versucht, daß Primärlignin in Eisessig aufgelöst, dann Phenylhydrazin zugefügt und über Nacht in der Kälte stehen gelassen wurde. Man kann das Kondensationsprodukt durch Fällern mit Wasser gewinnen. Es empfiehlt sich jedoch nur so viel Wasser zur Eisessiglösung hinzuzufügen, bis eine schwache Trübung auftritt und dann auf dem Wasserbade gelinde zu erwärmen, wobei sich das Produkt in rostbraunen Flocken abscheidet. Am besten gelingt die Darstellung, wenn man zu einer dicken wässerigen Suspension des frisch gefällten Lignins bei Wasserbadtemperatur eine Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat (1:1·5) in Wasser hinzufügt. Schon nach kurzer Zeit ballt sich das Reaktionsprodukt zusammen und kann durch Lösen in Alkohol und Fällern mit Wasser als rötlichbraunes, amorphes Pulver gewonnen werden. Das gewonnene Kondensationsprodukt wird durch Waschen mit Wasser und Äther gereinigt.

6·501 mg	Substanz	lieferten	15·590 mg	CO ₂ ,	3·700 mg	H ₂ O
3·975	"	"	9·555	"	2·230	"
8·07	"	"	0·16 cm ³	N, 756 mm, 18°		
11·100	"	"	0·239	745	13	
12·320	"	"	0·230	759	20	
5·519	"	"	6·390 mg	AgJ		
3·728	"	"	4·406			
Ber. f. C ₃₀ H ₂₇ NO ₇ (OCH ₃) ₃ : 65·33% C, 5·98% H, 2·31% N, 15·71% CH ₃ O						
Gef.:			65·42	6·37	2·31	15·30
			65·58	6·28	2·31	15·62
					2·17	

Kondensation mit Semikarbazid.

Frisch gefälltes Lignin wird in Methylalkohol gelöst und dazu eine Lösung von Semikarbazidchlorhydrat und Kaliumazetat im gleichen Lösungsmittel hinzugefügt. Das nach 24 Stunden durch Fällen mit Wasser aus dieser Lösung erhaltene Produkt ist ebenfalls ein gelbbraunes, amorphes Pulver. Von diesem wurde nur der Stickstoffgehalt bestimmt.

13·813 mg Substanz lieferten 0·373 cm³, 745 mm, 24°, 3·040% N.

Darstellung des Methylproduktes des Primärlignins.

Folgende Methode hat sich nach vielen Versuchen als die beste bewährt. Frisch gefälltes Lignin wird in normaler Natronlauge gelöst und unter stetem Schütteln etwa die acht bis zehnfache Menge Dimethylsulfat hinzugefügt. Nach dem Nachlassen der Wärmeentwicklung wird die Reaktion auf dem Wasserbade bei 60° in Gang gehalten, wobei sich braune flockige Massen abzuscheiden beginnen. Das Reaktionsgemisch wird dann noch über Nacht stehen gelassen, der Niederschlag abfiltriert, mit verdünnter Natronlauge und verdünnter Essigsäure gewaschen. Zur Reinigung wird der Körper in heißem Alkohol gelöst, aus dem er sich beim Erkalten abscheidet. Das getrocknete Produkt ist ein gelbbraunes Pulver, das sich bei Temperaturen über 110° zersetzt.

4·885 mg Substanz lieferten	11·400 mg CO ₂ ,	3·005 mg H ₂ O
5·089 " "	11·843	2·860
4·028 " "	7·720 mg AgJ	
4·005 " "	7·590	

Ber. für C₃₄H₃₂O₈ (OCH₃)₆: 63·64% C, 6·68% H, 24·67% CH₃O

Gef.:	63·67	6·88	25·33
	63·48	6·3	25·04

Darstellung des Benzoylproduktes des Primärlignins.

Frisch gefälltes Primärlignin wird in normaler Natronlauge gelöst und nach der Methode von Schotten-Baumann in der Kälte benzoyliert. Das Reaktionsprodukt fällt schon nach kurzer Zeit aus der alkalischen Lösung aus. Zur Reinigung wird das Produkt in heißem Alkohol gelöst, woraus es sich beim Erkalten wieder als helles, gelbes Pulver abscheidet. Das Benzoylprodukt ist in organischen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als das Primärlignin, es zeigt keine Polymerisationserscheinung, kein Reduktionsvermögen und gibt keine Farbenreaktion.

6·182 mg Substanz lieferten	15·550 mg CO ₂ ,	3·120 mg H ₂ O
3·680 " "	9·235	1·950
4·264 " "	4·830 mg AgJ	
4·163 " "	4·723	

Ber. für $C_{55}H_{45}O_{12} (OCH_3)_5$	68.420%	C,	5.740%	H,	14.730%	OCH_3
Gef.:	68.62		5.64		14.97	
	68.46		5.93		14.99	

Bestimmung des Reduktionsvermögens des Primärlignins.

Das Primärlignin reduziert Fehling'sche Lösung in der Hitze. Die Bestimmung nach Bertrand und Michaelis ergab folgendes Reduktionsvermögen:

7.941 mg Substanz	verbrauchten	1.64 cm ³ 1/100 n $KMnO_4$	= 1.510 mg Cu_2O
2.486	"	0.23	= 0.212

Die Farbenreaktionen.

Die Farbenreaktionen wurden mit alkoholischen Lösungen des Primärlignins, beziehungsweise seiner Derivate ausgeführt. Bei der Anilinreaktion genügt es, wenn zur Ligninlösung salzsaures Anilin zugefügt wird; die Gelbfärbung tritt sofort ein. Bei der Phloroglucinreaktion löst man Primärlignin und Phloroglucin gleichzeitig in Alkohol auf und fügt einige Tropfen konzentrierter Salzsäure zu. Bei Anwendung verdünnter Salzsäure ist die Reaktion kaum merklich. Die Farbenreaktionen zeigen nur das Primärlignin und das Methylprodukt desselben. Das Oxydationsprodukt, das Phenylhydrazinkondensationsprodukt, das Semekarbazidkondensationsprodukt und das Benzoat des Primärlignins geben die Reaktion nicht. Durch Zufügen von Wasser lassen sich die Reaktionsprodukte fällen. Bei der Anilinreaktion erhält man als Fällungsprodukt einen gelben Körper, der beim neuerlichen Auflösen in Alkohol mit der gleichen Farbe in Lösung geht. Von diesem Stoff wurde der Stickstoffgehalt bestimmt.

8.582 mg Substanz lieferten 0.094 cm³ N, 19°, 743 mm

Ber. für $C_{39}H_{48}O_{14} + C_6H_5NH_2HCl$:	1.620%	N
Gef.:	1.25	

Bei der Reaktion mit Phloroglucin verschwindet die Farbenreaktion auf Zusatz von Wasser. Dampft man hingegen die alkoholische salzsaure Lösung auf dem Wasserbade ein, so nimmt anfangs der Farbton zu, geht jedoch später in ein ganz dunkles Rotbraun über. Bei der Fällung des Phloroglucinreaktionsproduktes erhält man einen schwach rotviolett gefärbten Stoff, der jedoch beim Trocknen eine dunkle rötlichbraune Farbe annimmt, beim neuerlichen Auflösen in Alkohol eine gelbbraune Lösung gibt. Diese Lösung gibt auf Zusatz von Phloroglucin und konzentrierter Salzsäure die Farbenreaktion nicht mehr. Die Analyse dieses Fällungsproduktes ergibt eine Senkung des Kohlenstoffgehaltes um 5% gegenüber dem Primärlignin.

3.520 mg Substanz lieferten 7.490 mg CO_2 , 1.870 mg H_2O 58.050% C, 5.940% H

Analysen und Molekulargewichtsbestimmung.

Sämtliche Analysen wurden mikroanalytisch nach Pregl durchgeführt. Die zur Analyse gelangenden Substanzen wurden vorher mindestens zwölf Stunden im Vakuum-Exsikkator über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Die Einwage der Substanzen kann nur im geschlossenen Röhrchen erfolgen. Bei der Methoxylbestimmung diente Phenol als Lösungsmittel. Zur Unterscheidung von Methoxyl und Äthoxyl wurde die Trennung mit Pyridin versucht, es zeigte sich jedoch, daß nur Methoxyl vorhanden ist.

Die Stickstoffbestimmungen des Phenylhydrazinkondensationsproduktes wurden nach Mikro-Dumas durchgeführt, wobei Verbrennungen mit und ohne Zusatz von Kaliumchlorat ausgeführt wurden. Die Resultate waren die gleichen.

Zur Molekulargewichtsbestimmung konnte nur die osmotische Methode von Barger-Rast in Betracht kommen, bei welcher die Substanz nur in Alkohol gelöst zu werden braucht und deren Eigenart auch die Bestimmung hoher Molekulargewichte ermöglicht. Zur Molekulargewichtsbestimmung wurde die betreffende Substanz in der Wärme in Alkohol gelöst, dann abkühlen lassen und nun wiederholt durch ein Blaubandfilter filtriert, bis die Lösung vollkommen klar war und das Tyndall-Phänomen sich nicht mehr zeigte. Zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Primärlignin wurde von demselben die Bisulfit-Additionsverbindung dargestellt, da das Primärlignin infolge seiner Polymerisationserscheinung zur Molekulargewichtsbestimmung nicht geeignet ist. Die Bisulfit-Additionsverbindung läßt sich am einfachsten darstellen, wenn man zu einer dicken, wässrigen Suspension von frisch gefälltem Primärlignin überschüssiges Bisulfit zufügt und durch zwölf Stunden stehen läßt.

Molekulargewicht von Primärligninbisulfitverbindung:

0.770 mg Substanz in 87.95 mg Alkohol.

Osmotisch schwächer als 0.0155 molar alkohol. Azobenzollösung.

» stärker » 0.011 » » » » »

Molekulargewicht größer als 565, kleiner als 795.

Molekulargewicht des Primärligninoxidationsproduktes:

9.754 mg Substanz in 600 mg Alkohol.

Osmotisch schwächer als 0.031 molar alkohol. Azobenzollösung

» stärker » 0.026 » » » » »

Molekulargewicht größer als 524, kleiner als 625.

Über die Molekülverbindungen der Phenole

VIII.¹ Die Lokalisierung des Restvalenzkraftfeldes

Von

G. Weißenberger, F. Schuster und R. Henke

Aus dem II. chemischen Institut der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1925)

Das Verhalten der verschiedenen, von uns aufgefundenen Molekülverbindungen der Phenole und ihrer Abkömmlinge führt zur Annahme, daß der Ort, an welchem die Nebenvalenzkräfte zur Wirkung gelangen, nicht immer derselbe ist. Man muß vielmehr vermuten, daß drei verschiedene Bindungsstellen auftreten oder vielmehr, daß je nach den Umständen drei verschiedene Kraftfelder sich geltend machen können.

Schon Pfeiffer² hat darauf aufmerksam gemacht, daß sich die Nebenvalenzkräfte der Phenole an drei verschiedenen Zentren lokalisieren lassen. Es sind dies der Phenolwasserstoff, der Phenolsauerstoff und der aromatische Kern. Er konnte auch zeigen, daß sich die bis dahin bekannten Molekülverbindungen in diese drei Klassen einreihen lassen. Aus unseren Untersuchungen läßt sich nun ableiten, daß auch die von uns aufgefundenen Molekülverbindungen auf jene drei Kraftzentren hinweisen. Es folgt aber auch aus ihnen, daß sich die Valenzbetätigung dieser drei Zentren durch Substitution sehr beträchtlich beeinflussen und verändern läßt. Man vermag dadurch, je nach Absicht, bald das eine und bald das andere Zentrum auszuschalten oder hervortreten zu lassen.

Die Reihe der einwertigen Phenole gibt mit Alkoholen, Ketonen und Äthern Molekülverbindungen, deren Bindungsstelle am Phenolwasserstoff liegt. Dies läßt sich durch Substitution des Hydroxylwasserstoffs zeigen. Ersetzt man ihn durch eine Alkylgruppe, so erhält man Phenoläther, die keinerlei Verwandtschaft mehr zu Alkoholen, Ketonen oder aliphatischen Äthern zeigen. Auch den Estern der Fettsäuren gegenüber treten sie im Gegensatz zu den Phenolen nicht in Reaktion. Durch Substitution des Phenolwasserstoffs kann man also das Nebenvalenzzentrum, das dort seinen Sitz hatte, zum Verschwinden bringen.

Wenn man die Phenole mit Verbindungen vom Typus des Chloroforms oder mit bestimmten Abkömmlingen davon zusammenbringt, so zeigen diese Gemische normales Verhalten. Die Bildung von Molekülverbindungen tritt nicht ein. Ersetzt man aber den Phenolwasserstoff durch ein Alkyl, so tritt sogleich eine kräftige Reaktion

¹ Sitzungsber. d. Wr. Akad., [2] 133, 187, 281, 413, 425, 427, 449 (1924).

² Zeitschr. f. anorg. Chem., 137, 275 (1924).

ein. Die Bindungsstelle dieser Molekülverbindungen liegt aber nicht mehr am Wasserstoff, sondern am Sauerstoff der Hydroxylgruppe. Dieses Restvalenzkraftfeld hat zweifellos bereits früher bestanden, wurde aber in seiner Wirkung durch den Wasserstoff der Hydroxylgruppe beeinträchtigt. Erst durch die Entfernung desselben konnte es sich entwickeln und zur Geltung kommen.

Sowohl das Restvalenzkraftfeld am Phenolwasserstoff als auch das am Phenolsauerstoff stehen in einem bestimmten Zusammenhang mit dem Sättigungszustand des aromatischen Kerns. Wenn man denselben hydriert, also mit Wasserstoff absättigt, so zeigen die entstehenden Körper keine Neigung mehr zur Bildung von Molekülverbindungen. Das dem Phenol entsprechende Zyklohexanol gibt weder mit Alkoholen, noch mit Ketonen oder Äthern eine Reaktion.

Umgekehrt zeigt der aromatische Kern auch unabhängig von der Hydroxylgruppe ein Restvalenzkraftfeld. Das Tetrahydronaphthalin besitzt einen aromatischen und einen Zyklomethylenring. Der letztere Teil seines Moleküls bleibt wirkungslos, der erstere ist aber befähigt, Molekülverbindungen einzugehen und wir finden z. B. eine Verwandtschaft zum Chloroform oder zum Äthyläther.

In den meisten von uns aufgefundenen Fällen dürfte es sich daher um eine vereinte Wirkung mehrerer Kraftfelder handeln, von denen je nach den Umständen das eine oder das andere hervortritt.

In Fortsetzung unserer Studien haben wir nun eine Reihe weiterer Systeme nach den bereits beschriebenen Methoden untersucht. Die Ergebnisse unserer Messungen sind weiter unten angeführt. Infolge weiterer Verbesserung des Maßverfahrens konnten wir die Fehlergrenze bei den Dampfdruckbestimmungen durchwegs auf weniger als 2% herunterdrücken. Die Arbeitstemperatur betrug 20°.

In erster Linie interessierte uns das Verhalten der mehrwertigen Phenole. Wenn bei denselben ebenso wie bei den einwertigen Phenolen die Bindungsstelle am Phenolwasserstoff zu suchen war, so mußten sie im Verhältnis zu den einwertigen Phenolen eine wesentlich kräftigere Wirkung ausüben. Dann haben wir die Methylzyklohexanole untersucht, um festzustellen, ob die Absättigung des Kerns bei den drei isomeren Kresolen dieselbe Wirkung hat wie der analoge Vorgang beim Phenol. Schließlich zogen wir auch einen aromatischen Aldehyd heran, um zu sehen, ob ein anders gebundener Wasserstoff in Nachbarstellung zum aromatischen Kern sich ebenso verhält wie der Phenolwasserstoff und prüften einen von Hexamethylen abgeleiteten Keton auf seine Fähigkeit, gegen Säureester anzusprechen.

Von den verwendeten Materialien waren die drei Methylzyklohexanole und das Zyklohexanon seitens der Riedel-A.-G. in Rodleben bei Roßlau (Anhalt) beigestellt. Alle Präparate, die zu den Messungen herangezogen wurden, waren vorher sorgfältig auf ihre

physikalischen Konstanten geprüft und im Bedarfsfall einer entsprechenden Reinigung unterworfen worden. Den Berechnungen wurden folgende Dampfdruckwerte (20°) zugrunde gelegt:

Methylalkohol.....	96.0 mm Hg	(Ramsay und Young) ¹
Äthylalkohol.....	44.0	(Regnault) ²
Aceton.....	179.6	"
Essigsäureäthylester	72.8	(Young und Thomas) ³
Chloroform	160.5	(Regnault) ²
Trichloräthylen	57.4	(eigene Bestimmung).

Als mehrwertiges Phenol wählten wir das Pyrogallol, da zu erwarten war, daß sich der Effekt, wenn er eintritt, bei drei Hydroxylgruppen besonders kräftig zeigen würde. Die nachstehenden Tabellen enthalten die Resultate der Dampfdruckmessungen.

Tabelle 1.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>p</i>	Δ
2.5	69.0	49.4	-- 19.6
3.0	72.0	57.2	14.8
3.5	74.7	64.0	10.7

Tabelle 2.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>p</i>	Δ
2.5	31.4	23.5	— 7.9
3.0	33.0	25.3	7.7
3.5	34.2	27.2	7.0
4.0	35.2	29.8	5.4

Tabelle 3.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>p</i>	Δ
1.5	107.8	62.6	— 45.2
2.0	119.8	83.9	36.1
2.5	128.3	106.8	21.5
3.0	134.7	128.7	6.0
4.0	143.7	142.2	1.5

Tabelle 4.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>p</i>	Δ
2.0	48.5	43.8	— 4.7
2.5	52.0	46.1	5.9
3.0	54.6	52.4	2.2
3.5	56.6	55.0	1.6
4.0	58.2	57.1	1.1

Die Löslichkeit des Pyrogallols in den vier organischen Flüssigkeiten ist ziemlich beschränkt, so daß man nur einen Teil des gesamten Konzentrationsgebietes untersuchen kann. Wir gingen, abgerundet auf halbmolare Konzentrationen, bis an die Grenze der Löslichkeit heran, trotzdem aber blieb das für die Molekülverbindungen wichtige Gebiet der kleinen Konzentrationen unzugänglich. Die gemessenen Werte genügen jedoch, um sich ein Bild von dem Verhalten der mehrwertigen Phenole zu machen. Man erkennt sofort, daß das Pyrogallol durchwegs stark negative Kurven liefert, also mit den untersuchten Stoffen Molekülverbindungen eingeht.

¹ Phil. Trans. 178 A, 313 (1887).

² Mém. Acad. 26, 339 (1862).

³ J. Chem. Soc. 63, 1191 (1893).

Die Größe der Abweichungen zeigt sogleich, daß kräftige Restvalenzfelder in Erscheinung treten. An Hand früherer Ergebnisse kann man nun die Wirkung einwertiger Phenole mit der des Pyrogallols vergleichen ($-\Delta$):

Tabelle 5.

Methylalkohol.

<i>c</i>	Phenol	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -Kresol	Pyrogallol
2.5	1.9	4.0	1.0	4.7	19.6
3.0	0.4	2.6	0.5	3.2	14.8
3.5	0.0	1.9	0.7	1.7	10.7

Tabelle 6.

Äthylalkohol.

<i>c</i>	Phenol	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -Kresol	Pyrogallol
2.5	1.2	0.2	0.2	0.2	7.9
3.0	0.5	0.3	0.1	0.4	7.7
3.5	0.0	0.0	0.0	0.0	7.0
4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.4

Tabelle 7.

Aceton.

<i>c</i>	Phenol	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -Kresol	Pyrogallol
1.5	17.5	21.7	20.6	19.8	45.2
2.0	10.2	0.5	0.2	0.6	36.1
2.5	8.1	0.7	0.2	0.1	21.5
3.0	2.0	0.0	0.0	0.0	6.0
4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5

Die Dampfdruckerniedrigungen, welche mit einwertigen Phenolen erzielt werden, sind, wie man aus den Tabellen sieht, bedeutend kleiner als die, welche man mit Pyrogallol erhält. Die Unterschiede zwischen den Werten, welche man mit den verschiedenen einwertigen Phenolen erhält, sind nur klein im Verhältnis zu dieser Differenz. Pyrogallol wirkt also vielfach kräftiger und die Ursache davon liegt offenbar in der Anwesenheit dreier Hydroxylgruppen. In Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen werden wir daher auch in diesem Fall wieder zur Anschauung geführt, daß die Bindungsstelle der Molekülverbindungen, die sich zwischen Pyrogallol und den untersuchten Stoffen bilden, am Wasserstoff der Hydroxylgruppe liegt. Während die einwertigen Phenole nur eine solche Bindungsstelle besitzen, kommen dem Pyrogallol drei zu; es ist daher in der Lage, stärkere Wirkungen auszuüben.

Es erhebt sich nun die Frage, wie stark das Restvalenzkraftfeld im Verhältnis zu dem der einwertigen Phenole ist, d. h. welches die Formel der auftretenden Molekülverbindungen sein kann. Nach den Anschauungen van Laars¹ hängt der Verlauf der Dampfdruckkurve wesentlich von dem Beeinflussungsfaktor α ab. Kremann² führt aus, daß α bei normalem Verhalten normaler Komponenten stets positiv, im Grenzfall null sein muß. Infolgedessen ist der Partialdampfdruck normaler Komponenten bei normalem Verhalten immer größer als ihn die Raoult van'tHoff'sche Formel ergibt, im Grenzfall gleich. Während also positive Abweichungen entweder normalem Verhalten entsprechen oder in der Dissoziation vorher assoziiert gewesener Komplexe ihre Erklärung finden, eventuell auch einer gleichzeitigen Bildung neuer Aggregate neben dem Zerfall bestehender ihre Entstehung verdanken können, deuten negative Abweichungen stets auf Molekülverbindungen hin und gestatten unter Umständen die Formel der Verbindung abzuleiten. Sind zwei Komponenten einer Mischung normal und bilden sie nur eine Verbindung, so kann man aus den maximalen Abweichungen von der hypothetischen Dampfdruckkurve auf die Formel der Verbindung schließen. Bei assoziierten Komponenten tritt jedoch gleichzeitig Depolymerisation ein und da Verbindungsbildung und Desaggregation inverse Vorgänge sind, erfolgt häufig eine Verschiebung der maximalen Abweichung. Unter diesen Umständen ist man daher nicht berechtigt, aus der Abweichung auf die Formel zu schließen. Da die von uns untersuchten Systeme wenigstens eine assoziierte Komponente enthalten, wollen wir im folgenden Schlüsse auf die Zusammensetzung von Molekülverbindungen nur dann ziehen, wenn ähnliche Komplexe einwandfrei nachgewiesen sind und der Annahme analoger Verhältnisse nichts im Wege steht. Andernfalls wollen wir uns darauf beschränken, auszusagen, daß in dem betreffenden System die beiden Komponenten zu mindestens einer Molekülverbindung bis zu einem gewissen Dissoziationsgleichgewicht zusammentreten.

Wenn man einfach schließt, daß sich das Valenzkraftfeld der Phenole beim Übergang von den einwertigen zu den dreiwertigen Phenolen verdreifacht, so stimmt dies mit den beobachteten Daten nicht ohne weiteres überein, denn einerseits erkennt man aus den Tabellen 5 bis 7, daß Pyrogallol eine Dampfdruckerniedrigung gibt, die oft im Verhältnis zu der, welche man mit der gleichen Komponente bei Phenol erhält, bis zu sechsmal so groß ist; andererseits hat man nach der Methode der thermischen Analyse in dieser Gruppe ebenfalls eine sechsmal stärkere Valenzäußerung feststellen können als bei einwertigen Phenolen. Schmidlin und Lang³ haben

¹ Zeitschr. f. phys. Chem. 72, 723 (1910).

² Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische, Stuttgart (1916).

³ Ber. 43, 2806 (1910).

im Schmelzdiagramm des Gemisches Pyrogallol-Aceton eine Verbindung 1:3 nachgewiesen. Da die entsprechenden Molekülverbindungen der einwertigen Phenole die Formel 2:1 besitzen, würde einer bloßen Verdreifachung der wirksamen Gruppe die Formel 2:3 zukommen. Aus den angeführten Gründen müssen wir nun schließen, daß bei Vermehrung der Hydroxylgruppen im Benzolkern das Restvalenzkraftfeld nicht linear zunimmt, sondern daß sich die Felder gegenseitig verstärken. Auch die maximale Dampfdruckerniedrigung liegt bei etwa 2·5. Drei orthoständigen Hydroxylgruppen entspricht daher in den Molekülverbindungen mit Alkoholen, Äthern und Ketonen ein sechsfaches Feld und wir werden den betreffenden Verbindungen den allgemeinen Typus 1:3 zuschreiben müssen.

Die volle Valenzentfaltung der dreiwertigen Phenole führt also zu Molekülverbindungen, welche drei Moleküle einer Komponente auf ein Molekül des Phenols enthalten. Diese ungehinderte Entwicklung des Feldes tritt jedoch nicht immer ein, insbesondere nicht, wenn alle drei Hydroxylgruppen räumlich benachbart sind und wenn sie gleichzeitig einem Molekül von großem Volumen gegenüberstehen. Es kann sich dann eine sterische Behinderung geltend machen, welche die Auswirkung des Kraftfeldes verhindert. Ein Beispiel dafür wurde von Bayer und Villiger¹ im System Pyrogallol-Zinnerol gefunden. Das Additionsprodukt hat den Typus 1:1. Wir haben ebenfalls ein solches System gefunden, wie aus nachstehender Tabelle 8 hervorgeht. Sie enthält die Differenzwerte Δ der Dampfdruckkurven der Systeme aus den drei isomeren Kresolen und Pyrogallol im Gemisch mit Essigsäureäthylester.

Tabelle 8.
Essigsäureäthylester.

c	o-	m-	p-Kresol	Pyrogallol
2·0	7·1	8·5	6·3	4·7
2·5	6·4	7·6	4·8	5·9
3·0	5·7	7·2	3·5	2·2
3·5	4·4	6·9	2·2	1·6

Vergleicht man die Differenzwerte von Pyrogallol mit denen der einwertigen Phenole, so zeigt sich, daß sie ungefähr übereinstimmen. In dieser Kombination macht also das Pyrogallol nur einen Bruchteil seines Valenzfeldes geltend.²

Wir haben schon eingangs darauf hingewiesen, daß die Valenzbetätigung am Phenolwasserstoff vom Sättigungszustand des Kerns abhängt. Zur weiteren Klärung dieser Frage haben wir das Verhalten der drei isomeren Methylzyklohexanole gegen Methylalkohol

¹ Ber. 35, 1211 (1902).

² Vgl. auch Kremann, Die Restfeldtheorie der Valenz. Stuttgart (1923).

untersucht und das in der nachfolgenden Tabelle enthaltene Resultat gewonnen.

Tabelle 9.

Methylzyklohexanol—Methylalkohol.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>o</i> -		<i>m</i> -		<i>p</i> -	
		<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ
0.5	32.0	36.8	+ 4.8	37.2	+ 5.2	38.5	+ 6.5
1.0	48.0	54.2	6.2	57.6	9.6	57.5	9.5
1.5	57.6	65.8	8.2	69.4	11.8	69.9	12.3
2.0	64.0	73.8	9.8	77.9	13.9	77.4	13.4
2.5	69.0	79.2	10.2	82.8	13.8	82.0	13.0
3.0	72.0	82.0	10.0	84.1	12.1	81.9	9.9

Man erkennt sogleich, daß alle drei Systeme positive Kurven ergeben. Die Sättigung des Kernes löscht also ebenfalls die Valenzbetätigung des Hydroxylwasserstoffs aus und diese Erscheinung gilt allgemein, da wir sie auch schon beim Phenol selbst feststellen konnten.

Es ist nun interessant, zu untersuchen, ob die Bindung des Wasserstoffs in der Hydroxylgruppe der Phenole zum Zustandekommen einer Molekülverbindung notwendig ist oder ob nicht auch ein anders gebundener Wasserstoff unter ähnlichen Umständen dieselbe Eigenschaft aufweist. Zu diesem Zweck haben wir den Benzaldehyd in seinem Verhalten gegenüber Methylalkohol geprüft. Der Benzaldehyd enthält wie das Phenol einen Phenylrest, jedoch sind sowohl der Wasserstoff als auch der Sauerstoff direkt an Kohlenstoff gebunden. Tabelle 10 zeigt den Kurvenverlauf.

Tabelle 10.

Benzaldehyd—Methylalkohol.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>p</i>	Δ
0.5	32.0	55.9	+ 23.9
1.0	48.0	78.9	30.9
1.5	57.6	87.0	29.4
2.0	64.0	90.0	26.0
2.5	69.0	92.2	23.2
3.0	72.0	91.5	19.5

Das System gibt positive Kurven, es ist also ein Aldehydwasserstoff selbst in Gegenwart eines Phenylrestes nicht imstande, mit Alkoholen Molekülverbindungen zu bilden.

In Zusammenhang damit haben wir das Verhalten eines Hexamethylenketons gegenüber einem Säureester untersucht und folgende Werte erhalten:

Tabelle 11.
Zyklohexanon—Essigsäureäthylester.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>p</i>	Δ
0.5	24.3	31.0	+ 6.7
1.0	36.4	45.3	8.9
1.5	43.6	53.5	9.8
2.0	48.5	58.4	9.9
2.5	52.0	60.1	8.1
3.0	54.6	62.4	7.8
4.0	58.2	63.8	5.6

Das Zyklohexanon zeigt im System mit Essigsäureäthylester ein normales Verhalten. Dieses Verhalten ist interessant, da der gleiche Stoff im Chloroform eine Molekülverbindung gibt. Die vorhandene Restvalenz spricht also gegen Säureester nicht an.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Ergebnisse der Viskositätsmessungen an den einzelnen Systemen.

Tabelle 12.
Pyrogallol—Äthylalkohol.

<i>c</i>	η
2.5	1.43
3.0	1.42
3.5	0.83
4.0	0.65

Tabelle 13.
Pyrogallol—Aceton.

<i>c</i>	η
1.5	1.24
2.0	0.65
2.5	0.38
3.0	0.27
4.0	0.16

Tabelle 14. Pyrogallol—Essigsäureäthylester. Tabelle 16. Zyklohexanon—Essigsäureäthylester

<i>c</i>	η	<i>c</i>	η
2.0	4.44	0.5	6.28
2.5	2.94	1.0	4.92
3.0	2.03	1.5	4.38
3.5	1.35	2.0	4.12
4.0	0.92	2.5	4.03
		3.0	3.93
		4.0	3.81

Tabelle 15.
Methylzyklohexanol—Methylalkohol.

<i>c</i>	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -
0.5	4.71	8.26	9.36
1.0	3.17	4.54	4.83
1.5	2.47	3.08	3.22
2.0	2.06	2.43	2.49
2.5	1.67	1.99	2.01
3.0	1.55	1.70	1.71

Die Mehrzahl dieser Reibungskurven verläuft stark negativ. Da hier das Bezugssystem noch nicht feststeht, ist es vorläufig noch nicht möglich, mehr als qualitative Aussagen zu machen und insbesondere sind die Kurven nicht geeignet, derzeit Anhaltspunkte für die Erkennung des Aufbaues der Molekülverbindungen zu liefern. In einzelnen Fällen, z. B. beim System Pyrogallol—Äthylalkohol oder beim System Phenetol—Chloroform sind wohl wichtige Anzeichen für die Verbindungsbildung vorhanden, wir wollen aber gegenwärtig noch keine weiteren Schlüsse daraus ziehen.

Ähnliches gilt von der Oberflächenspannung, die ebenfalls gemessen wurde. Die Ergebnisse sind in nachstehenden Tabellen zusammengefaßt:

Tabelle 17.

Pyrogallol—Äthylalkohol.

<i>c</i>	σ
2.5	0.428
3.0	0.407
3.5	0.388
4.0	0.363

Tabelle 18.

Pyrogallol—Aceton.

<i>c</i>	σ
1.5	0.484
2.0	0.449
2.5	0.422
3.0	0.359
4.0	0.265

Tabelle 19.

Pyrogallol—Essigsäureäthyl-
ester.

<i>c</i>	σ
2.0	0.403
2.5	0.382
3.0	0.366
3.5	0.363
4.0	0.360

Tabelle 21.

Zyklohexanon—Essigsäureäthyl-
ester.

<i>c</i>	σ
0.5	0.226
1.0	0.211
1.5	0.205
2.0	0.201
2.5	0.196
3.0	0.190
4.0	0.185

Tabelle 20.

Methylzyklohexanol—Methylalkohol.

<i>c</i>	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -
0.5	0.385	0.372	0.377
1.0	0.366	0.364	0.370
1.5	0.360	0.355	0.359
2.0	0.353	0.333	0.356
2.5	0.348	0.332	0.352
3.0	0.339	0.322	0.339

Die Oberflächenspannungskurven normaler Systeme verlaufen negativ; positiver Charakter ist selten und wird als Beweis für Molekülaggregation angesehen. Von den untersuchten Systemen zeigen nun die meisten einen flachen Kurvenverlauf, einige von ihnen jedoch, z. B. das System Pyrogallol—Äthylalkohol und das System Pyrogallol—Aceton weisen stark positive Kurven auf. Qualitativ sind also auch in den Oberflächenspannungskurven die Anzeichen für die Verbindungsbildung vorhanden, ohne daß man vorläufig aus ihnen quantitative Schlüsse ziehen könnte.

Ähnliches gilt von der Oberflächenspannung, die ebenfalls gemessen wurde. Die Ergebnisse sind in nachstehenden Tabellen zusammengefaßt.

Die in den Tabellen angegebenen Werte sind die Mittelwerte aus mehreren Messungen. Die Fehlergrenzen betragen in der Regel $\pm 0,01$ dyn/cm.

Die Tabellen sind in zwei Teile gegliedert: Tabelle 19 für das System Pyrogallol—Äthylalkohol und Tabelle 20 für das System Pyrogallol—Aceton.

Tabelle 19		Tabelle 20	
Pyrogallol	Äthylalkohol	Pyrogallol	Aceton
0,0	0,0	0,0	0,0
1,0	0,0	0,0	0,0
2,0	0,0	0,0	0,0
3,0	0,0	0,0	0,0
4,0	0,0	0,0	0,0

Die Tabellen sind in zwei Teile gegliedert: Tabelle 19 für das System Pyrogallol—Äthylalkohol und Tabelle 20 für das System Pyrogallol—Aceton.

Die Tabellen sind in zwei Teile gegliedert: Tabelle 19 für das System Pyrogallol—Äthylalkohol und Tabelle 20 für das System Pyrogallol—Aceton.

Die Tabellen sind in zwei Teile gegliedert: Tabelle 19 für das System Pyrogallol—Äthylalkohol und Tabelle 20 für das System Pyrogallol—Aceton.

Tabelle 19		Tabelle 20	
Pyrogallol	Äthylalkohol	Pyrogallol	Aceton
0,0	0,0	0,0	0,0
1,0	0,0	0,0	0,0
2,0	0,0	0,0	0,0
3,0	0,0	0,0	0,0
4,0	0,0	0,0	0,0

Die Tabellen sind in zwei Teile gegliedert: Tabelle 19 für das System Pyrogallol—Äthylalkohol und Tabelle 20 für das System Pyrogallol—Aceton.

Die Tabellen sind in zwei Teile gegliedert: Tabelle 19 für das System Pyrogallol—Äthylalkohol und Tabelle 20 für das System Pyrogallol—Aceton.

Die Tabellen sind in zwei Teile gegliedert: Tabelle 19 für das System Pyrogallol—Äthylalkohol und Tabelle 20 für das System Pyrogallol—Aceton.

Tabelle 19		Tabelle 20	
Pyrogallol	Äthylalkohol	Pyrogallol	Aceton
0,0	0,0	0,0	0,0
1,0	0,0	0,0	0,0
2,0	0,0	0,0	0,0
3,0	0,0	0,0	0,0
4,0	0,0	0,0	0,0

Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen

IX. Die Gruppe — CCl_3

Von

G. Weissenberger, F. Schuster und R. Henke

Aus dem II. chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1925)

Anlässlich der Untersuchungen über die Molekülverbindungen der Phenole und ihrer Derivate¹ haben wir auch geprüft, wie sich diese Stoffe gegenüber Chloroform verhalten. Es zeigte sich dabei, daß das Chloroform mit Phenoläthern Molekülverbindungen von bemerkenswerter Beständigkeit bildet. Als wir nun nach dem Ort der Restvalenzbindung suchten, wurden wir zur Annahme geführt, daß das Nebenvalenzzentrum in der Gruppe — CCl_3 liegen müsse, ohne daß wir vorläufig noch angeben konnten, ob die Bindung am Kohlenstoff oder an den drei Chloratomen erfolgt.

Die Feststellung des Bindungsortes, beziehungsweise der Gruppe, welche für das Zustandekommen der Verbindung maßgebend ist, hat uns nun weiter veranlaßt, zu vermuten, daß auch andere Verbindungen, welche die Gruppe — CCl_3 enthalten, mit bestimmten Stoffklassen zu Molekülverbindungen zusammentreten könnten. Die nähere Untersuchung dieser Frage hat nun unsere Vermutung bestätigt und zur Feststellung einer neuen Reihe von Molekülverbindungen geführt, welche dadurch charakterisiert ist, daß als Komponenten einerseits solche Stoffe auftreten, welche die Gruppe — CCl_3 enthalten, andererseits als gebundene Stoffe Äther, Ketone, Aldehyde und Ester in Frage kommen.

Die Literatur enthält bereits einige Beispiele von Verbindungen, welche in diese Gruppe gehören. Dolezalek und seine Mitarbeiter² haben gezeigt, daß Chloroform mit Aceton und Äthyläther Komplexe bildet, die Verbindung Chloroform-Essigsäuremethylester ist sowohl von Ryland³ als auch von Tsakalotos⁴ beschrieben worden, Kremann⁵ hat den Komplex Trichloracetat-Äthylacetat nachgewiesen, Konowalow⁶ konnte eine Molekülaggregation Trichloressigsäure-Äthyläther wahrscheinlich machen, Kendall und

¹ Sitzungsber. Wr. Akad. [2], 133, 187, 281, 413, 425, 437, 449 (1924).

² Zeitschr. f. phys. Chem., 64, 727 (1908); 71, 191 (1910).

³ J. Am. Chem. Soc., 22, 384 (1899).

⁴ Zeitschr. f. phys. Chem., 74, 743 (1911).

⁵ Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische. Stuttgart (1916).

⁶ J. Chim. Phys. 5, 1 (1907); 279 (1907).

Gibbons¹ erhielten die Molekülverbindung Trichloressigsäure-Acetophenon und Stobbe und Haertel² gaben die Verbindungen Trichloressigsäure-Dibenzalzyklopentanon und Trichloressigsäure-Dizinnamylidenzyklopentanon an.

Wir haben nun bei unseren Studien über die Phenole folgende, in diese Gruppe gehörige Molekülverbindungen nachgewiesen: Chloroform-Anisol, Chloroform-Benzaldehyd und Chloroform-Zyklohexanon.

In allen angeführten Verbindungen stehen auf der einen Seite Stoffe, welche die Gruppe $-\text{CCl}_3$ enthalten. Die freie Hauptvalenz des Kohlenstoffs ist entweder durch Wasserstoff besetzt, wie im Chloroform oder sie wird vom Kohlenstoffatom der Karboxylgruppe beansprucht, wie bei der Trichloressigsäure. Das Nebenvalezzentrum liegt offenbar in der charakteristischen Gruppe. Als Bindungsstelle an der Gegenkomponente kommt nur der Sauerstoff in Frage, und zwar der Äthersauerstoff, beziehungsweise der Keton-, Aldehyd- oder Karboxylsauerstoff.

In weiterer Fortsetzung unserer Studien haben wir das Verhalten von Chloroform gegen Essigsäurephenylester und gegen Phenol geprüft. Die nachfolgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen an Gemischen, deren eine Komponente stets Chloroform war, während die andere Komponente aus dem Kopf der Tabelle zu entnehmen ist.

Tabelle 1.
Essigsäurephenylester—Phenol.

c	p'	p	Δ	p'	Δ
0.5	53.5	45.3	— 8.2	40.2	— 13.3
1.0	80.2	71.0	9.2	74.6	5.6
1.5	96.3	93.7	2.6	93.6	2.4
2.0	107.0	105.0	2.0	105.2	1.8

Beide Systeme sind negativ, ergeben demnach Molekülverbindungen. Die Abweichungen von der hypothetischen Kurve sind nicht viel voneinander verschieden, trotzdem die Konstitution der beiden variablen Komponenten wenig Gemeinsames hat. In beiden Fällen steht jedoch das Chloroform einem relativ großen Molekül gegenüber und die Restvalenzbetätigung wird daher räumlich beschränkt, so daß der Einfluß der Konstitution überdeckt erscheint.

Es war von Interesse, zu untersuchen, ob die Fähigkeit, Molekülverbindungen der beschriebenen Art zu bilden, mit der besonderen Konstitution der Gruppe $-\text{CCl}_3$ im Chloroform zusammenhängt oder ob auch eine andere Anordnung der Chloratome dasselbe Resultat ergibt. Wir prüften zu diesem Zweck das Ver-

¹ J. Am. Chem. Soc., 37, 149 (1915).

² Lieb. Ann., 370, 99 (1910).

halten des Trichloräthylens C₂HCl₃. Die Konstitution der Verbindung ist CHCl = CCl₂, es sind also nur zwei Chloratome direkt an das eine Kohlenstoffatom gebunden, das dritte hingegen hängt an dem benachbarten Kohlenstoff.

Da das Chloroform mit Zylohexanon eine gut beständige Molekülverbindung gegeben hatte, wurde dieser Keton als zweite Komponente gewählt. Die Resultate der Dampfdruckmessungen sind nachstehend zusammengefaßt.

Tabelle 2.

Trichloräthylen—Zylohexanon.

<i>c</i>	<i>P'</i>	<i>P</i>	Δ
0.5	19.3	20.3	+1.0
1.0	28.7	31.9	3.2
1.5	34.5	38.5	4.0
2.0	38.3	42.9	4.6
2.5	41.0	45.3	4.3
3.0	43.1	46.3	3.2

Man erkennt sofort, daß hier keine Molekülverbindung entsteht. Trotzdem die Bruttoformel des Trichloräthylens von der des Chloroforms nicht viel abweicht — es enthält nur ein Kohlenstoffatom mehr — tritt die Wirkung von Nebenvalenzen doch nicht mehr in Erscheinung. Für das Zustandekommen der Molekülverbindung ist daher anscheinend das Vorhandensein der Gruppe — CCl₃ erforderlich.

Tabelle 3.

Chloroform—Phenetol.

<i>c</i>	η
0.0	12.34
0.5	10.31
1.0	9.54
1.5	9.24
2.0	8.91

Tabelle 4.

Trichloräthylen—Zylohexanon.

<i>c</i>	η
0.5	1.49
1.0	1.12
1.5	1.02
2.0	0.96
2.5	0.92
3.0	0.87

Tabelle 5.

Chloroform—Phenetol.

<i>c</i>	σ
0.5	0.406
1.0	0.401
1.5	0.376
2.0	0.373

Tabelle 6.

Trichloräthylen—Zylohexanon.

<i>c</i>	σ
0.5	0.439
1.0	0.415
1.5	0.414
2.0	0.411
2.5	0.405
3.0	0.400

Zur weiteren Kontrolle der Ergebnisse wurden die innere Reibung und die Oberflächenspannungen der binären Systeme gemessen. In den Tabellen 3 bis 6 sind die erhaltenen Werte zusammengefaßt.

Von diesen Kurven ist die in Tabelle 3 dargestellte deutlich positiv, auch die Kurve nach Tabelle 5 zeigt einen flachen Verlauf; sie deuten also auf Molekülverbindungen hin. Im Gegensatz dazu sind die beiden Kurven mit Trichloräthylen aus den Tabellen 4 und 6 durchwegs negativ, entsprechen also einem normalen Verhalten der beiden Komponenten in der Mischung. Die Unterschiede im Verhalten der beiden Reihen binärer Gemische treten somit sowohl bei der inneren Reibung als auch bei der Oberflächenspannung auf und bestätigen die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen.

Tabelle 4

Trichloräthylen—Zyklohexanon.

0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabelle 5

Chloroform—Phenol.

0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Die Systeme sind negativ, zeigen also Molekülverbindungen. Die Abweichungen von der hypothetischen Kurve sind geringfügig, jedoch verschieden, trotzdem die Komponenten in beiden Fällen sehr ähnlich sind. Chloroform und Phenol haben eine ähnliche Molekülgröße und eine ähnliche Polarität. In beiden Fällen steht jedoch das Chloroform einem relativ großen Molekül gegenüber und die Tabelle 5 zeigt eine deutliche positive Abweichung.

Die Systeme sind negativ, zeigen also Molekülverbindungen. Die Abweichungen von der hypothetischen Kurve sind geringfügig, jedoch verschieden, trotzdem die Komponenten in beiden Fällen sehr ähnlich sind. Chloroform und Phenol haben eine ähnliche Molekülgröße und eine ähnliche Polarität. In beiden Fällen steht jedoch das Chloroform einem relativ großen Molekül gegenüber und die Tabelle 5 zeigt eine deutliche positive Abweichung.

Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Aldehyde

Studien über den Hexahydrobenzaldehyd, Phenylacetaldehyd und Hydrozimtaldehyd

Von

Adolf Franke und Friedrich Sigmund

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1925)

Aus Versuchen des einen von uns hat sich ergeben,¹ daß gesättigte Fettaldehyde $R.C.H:O$, wie Önanthol, Isobutyraldehyd und Propionaldehyd, bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht glatt in Kohlenoxyd und den Kohlenwasserstoff $R.H$ gespalten werden. Nebenbei wurden in geringer Menge Kondensations- und Polymerisationsprodukte erhalten.

Bezüglich des Benzaldehydes konnte die auch schon von Berthelot und Gaudechon² gemachte Beobachtung bestätigt werden, daß er bei der Belichtung mit kurzwelligen Strahlen keine gasförmigen Zersetzungsprodukte abspaltet. Daß sich dies nicht durch die Bindung der Aldehydgruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom erklären läßt, scheint durch das Verhalten des Trimethylacetaldehydes³ erwiesen, der unter den gleichen Bedingungen Kohlenoxyd abspaltet.

Es schien nun interessant, die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf einen hydroaromatischen Aldehyd zu studieren. Hierzu schien der bereits bekannte Hexahydrobenzaldehyd geeignet, über dessen Darstellung im experimentellen Teil der Arbeit berichtet wird.

Bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht spaltet er Gas ab, das zu 84% aus Kohlenoxyd besteht. Aus dem belichteten Rückstand konnte durch Destillation eine Fraktion abgetrennt werden, die als Hexahydrobenzol identifiziert werden konnte.⁴ Der Hexahydrobenzaldehyd wird demnach durch kurzwelliges Licht in CO und den Kohlenwasserstoff gespalten; er verhält sich ganz so wie die Fettaldehyde.⁵

¹ Pribram und Franke, M. 33, 415.

Franke und Pollitzer, M. 34, 797.

² C. r. 152, 378.

³ Hinterberger, Dissertation. II. Chem. Univ.-Labor., Wien, 1923.

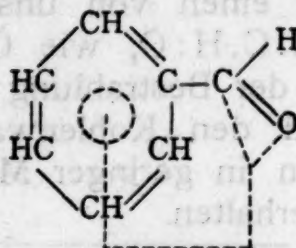
⁴ Neben unverändertem Aldehyd wurde hiebei noch ein hochsiedendes Produkt erhalten, über dessen Analyse im experimentellen Teil berichtet wird.

⁵ Die Polymerisationsfähigkeit des Hexahydrobenzaldehydes wurde auch von Zelinsky und Gutt (B. 40, 3050—3052) erwiesen, die sein schon von Wallach und Isaac (A. 347, 331—336) erhaltenes Trimeres identifizierten.

Dies konnte auch durch die Kondensation des Hexahydrobenzaldehydes mit Formaldehyd und alkoholischem Kali bewiesen werden, die in dem von Apel und Tollens,¹ beziehungsweise Just² angedeuteten Sinne analog der Kondensation des Isobutyraldehydes mit Formaldehyd verlief.

Hiebei wurde das bisher unbekannte Glykol (1,1-Dimethylolhexahydrobenzol) mit 51% Ausbeute erhalten.

Das gegenteilige Verhalten des Benzaldehydes zum Hexahydrobenzaldehyd bei der Einwirkung von ultraviolettem Licht scheint auf einem Einfluß der ungesättigten Phenylgruppe zu beruhen, der etwa in dem Sinn zu deuten wäre, daß von dieser zur Aldehydgruppe eine Partialvalenzbindung führt, die den Verband der Aldehydgruppe mit dem Kohlenwasserstoffrest festigt.



Annähernd dieselbe Wirkung kann der doppelten Kohlenstoffbindung in ungesättigten aliphatischen Aldehyden zugesprochen und in erhöhtem Maße angenommen werden, wenn Phenylgruppe und Doppelbindung in einem Moleküle vereinigt sind. Dies geht aus den Versuchen mit Crotonaldehyd und Zimtaldehyd hervor,³ welch letzterer während viertägiger Belichtung kein Gas abspaltete.

Es erübrigte nun nachzuweisen, ob sich dieser Einfluß der Phenylgruppe nur geltend macht, wenn die Aldehydgruppe unmittelbar an ihr haftet; des weiteren, ob bei zunehmender Entfernung der Phenylgruppe von der Aldehydgruppe in einem sonst gesättigten fettaromatischen Aldehyd sich diese Wirkung ändert.

Hiefür wurden Phenylacetaldehyd $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$ und Hydrozimtaldehyd $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ (β -Phenylpropionaldehyd) gewählt, über deren Darstellung im experimentellen Teil der Arbeit berichtet wird.

Der Phenylacetaldehyd ist schon von Hans Stobbe und Alfred Lippold⁴ auf sein Verhalten bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, besonders hinsichtlich seiner Polymerisation, untersucht worden. Sie erhielten ein zähflüssiges Polymeres, dessen Molekulargewicht dem Fünffachen des für Phenylacetaldehyd berechneten entspricht. Von einer Gasentwicklung wird nicht berichtet.

¹ B. 27, 1687.

² M. 17, 76.

³ L. c.

⁴ Journ. f. pr. Chemie, 90, 277 (1914).

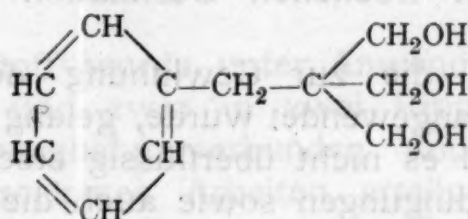
Da sich die von Stobbe und Lippold beschriebene Versuchsanordnung nicht unwesentlich von der bei der Belichtung des Hexahydrobenzaldehydes von uns eingehaltenen unterschied, wurde zur Erzielung vergleichbarer Bedingungen der Versuch mit Phenylacetaldehyd wiederholt. In Übereinstimmung mit den Angaben der Genannten konnte wohl Polymerisation, jedoch keine Kohlenoxyd-entwicklung beobachtet werden.

Der Hydrozimtaldehyd spaltet ebenfalls kein Kohlenoxyd ab, wenn er unter den gleichen Bedingungen der Einwirkung ultravioletter Strahlen ausgesetzt wird.

Die Annahme einer den Molekülverband festigenden Wirkung des Phenylrestes scheint somit auch dann zu gelten, wenn sich die Phenylgruppe in β - und γ -Stellung zur Aldehydgruppe befindet.

Dieser Umstand ist umso bemerkenswerter, als sich die beiden Aldehyde in anderen Reaktionen den gesättigten Fettaldehyden analog verhalten.¹

Für den Hydrozimtaldehyd konnte dies auch durch seine Kondensation mit Formaldehyd und alkoholischem Kali gezeigt werden, die in dem von Hosäus² und Koch und Zerner³ für den Propionaldehyd angegebenen Sinne verlief. Hierbei wurde das bisher unbekannte Propan, 1,3-Diol, 2-Toluy, 2-Methylol erhalten.



Auch aus einem anderen Grunde schien es wünschenswert, das Verhalten von gesättigten Aldehyden, welche die Phenylgruppe nicht direkt an die $-\text{CHO}$ -Gruppe gebunden enthalten, beim Belichten zu studieren.

Die in einigen Reaktionen wesentlichen Unterschiede des Benzaldehydes von den gesättigten aliphatischen Aldehyden kommen neben deren Spaltung in Kohlenwasserstoff und Kohlenoxyd bei der Einwirkung kurzweiliger Strahlen auch noch durch ihre Fähigkeit zum Ausdruck, sich zu einem Trimeren zu polymerisieren. Da dies auch für den Hexahydrobenzaldehyd zutrifft, dessen kristallisiertes Trimeres von Wallach und Isaac⁴ sowie auch von Zelinsky und Gutt⁵ erhalten wurde, lag die Vermutung nahe,

¹ Das Trimere des Phenylacetaldehydes wurde von Stobbe und Lippold identifiziert (l. c.).

Emil Fischer und Erwin Hoffa, B. 31, 1992.

Ernst Späth, M. 33, 1029.

² Hosäus, A. 276, 75.

³ Hugo Koch und Theodor Zerner, M. 22, 446 und 455.

⁴ A. 162, 135 f.

⁵ L. c.

daß zwischen dem Vermögen, Kohlenoxyd abzuspalten und den Paraldehyd zu bilden, ein Zusammenhang bestehe. Und dies etwa in der Weise, daß die Aldehyde, welche sich zu »Paraldehyden« polymerisieren lassen, auch Kohlenoxyd abspalten, die anderen (z. B. Benzaldehyd) nicht.

Ein solcher Zusammenhang besteht aber, wie die oben beschriebenen Untersuchungen zeigen, nicht. Der Phenylacetaldehyd (vom Hydrozimtaldehyd liegen diesbezügliche Angaben nicht vor) gibt ein trimolekulares Produkt, spaltet aber kein Kohlenoxyd ab.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Hexahydrobenzaldehydes.

Der Hexahydrobenzaldehyd ist wiederholt nach verschiedenen Methoden dargestellt worden,¹ die uns jedoch mehr oder weniger ungeeignet erschienen. Zur Gewinnung der für die folgenden Versuche erforderlichen Menge wurde daher von uns folgender Weg eingeschlagen: Benzoessäureäthylester wurde nach Sabatier und Senderens zum Hexahydrobenzoessäureäthylester hydriert, der so gewonnene Ester verseift und sodann das Calciumsalz der Hexahydrobenzoessäure der trockenen Destillation mit Calciumformiat unterworfen.

Diese Methode, die zur Gewinnung des Hexahydrobenzaldehydes noch nicht angewendet wurde, gelang mit verhältnismäßig so gutem Erfolg, daß es nicht überflüssig erscheint, über die hierbei eingehaltenen Bedingungen sowie auch die bei der Hydrierung des Benzoessäureäthylesters gemachten Erfahrungen ausführlicher zu berichten.

Darstellung des Hexahydrobenzoessäureäthylesters.

Reiner Benzoessäureäthylester (Kp. 110 bis 112°), nach der von H. Erdmann² gegebenen Vorschrift gewonnen, wurde zur vollständigen Hydrierung nach Sabatier und Senderens³ bei 180° mit Wasserstoff über fein verteiltes Nickel geleitet. Die hierfür gewählte Apparatur war im wesentlichen nach den Angaben von Henle⁴ und Skita⁵ gebaut, doch erwiesen sich einige Änderungen

¹ Wallach und E. Isaac, A. 347, 336.

Georges Darzens und P. Lefébure, C. r. 142, 714—715.

M. L. Bouveault, Bl. (3) 29, 1049.

N. Zelinsky und J. Gutt, Ber. 40, 3050—3053.

Sabatier und Alph. Mailhe, C. r. 139, 344.

Skita, Ber. 48, 1685—1698.

² Anleitung z. Darst. org. Präparate, Stuttgart, 1894.

³ Sabatier und Murat, C. r. 154, 922.

⁴ Henle, Anleitung f. d. org. präp. Praktikum.

⁵ A. Skita, »Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen«, Stuttgart, 1912.

im Laufe der Arbeit so vorteilhaft, daß sie nicht unerwähnt bleiben sollen. Der Heizung des Reduktionsrohres mit dem Petroleumofen wurde die in unserem Institut oft mit Erfolg angewandte elektrische vorgezogen, die sich in einfacher Weise anbringen läßt. Ein 1 m langes, 18 bis 20 mm weites Jenaer Verbrennungsrohr wird in 70 cm seiner Länge zunächst mit einer Schichte feuchten Asbestpapieres, dann in Windungen von 2 cm Abstand mit einem dünnen Platindraht umwickelt, so daß seine Enden noch zirka 10 cm lang vom Rohr abstehen. Weitere drei Schichten von Asbestpapier, sorgfältig aufgerollt, genügen hinreichend für die Isolierung gegen Wärmestrahlung. Nach vollständigem Trocknen an der Luft wird das Rohr mittels der Drahtenden mit einer Gleichstromleitung von 110 Volt Spannung nach Einschaltung eines leicht regulierbaren Schieberwiderstandes und eines Volt- oder Ampéremeters verbunden und auf die für die Reduktion des Katalysators und für die Hydrierung erforderlichen Temperaturen von 400 bis 500°, beziehungsweise 180° geeicht. Zur Messung der Temperatur wird, von einem doppelt durchbohrten Kork festgehalten, ein langes Thermometer eingeführt, dessen Quecksilbergefaß bis in die Mitte des Rohres reicht, während seine Skala in dem von der Wicklung freigelassenen Teil des Rohres, beziehungsweise außerhalb desselben ablesbar sein muß.

Der Wasserstoff wurde unter Anwendung von reinster Salzsäure¹ entwickelt, und zwar in zwei Kipp'schen Apparaten, die, durch einen Dreiweghahn verbunden und abwechselnd herangezogen, ununterbrochenes Arbeiten ermöglichen. Zur Reinigung durch Waschflaschen mit konzentrierter Kaliumpermanganatlösung, Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure und einen mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Blasenähler geführt, gelangt der Wasserstoff in das für die Aufnahme des Benzoesäureäthylesters bestimmte Gefäß, von wo er diesen in feiner Verteilung über den Katalysator mitführt. Hiefür wurde mit Vorteil ein weithalsiger, niedriger, 250 cm³ fassender Kolben verwendet, durch dessen Kork das bis zum Boden reichende Einleitungsrohr für Wasserstoff, ein Tropftrichter und das Abzugsrohr für Wasserstoff und Esterdämpfe führen, welches neben dem Thermometer in das ungefähr 30° geneigte Rohr mündet, das mit dem nach den Angaben Skita's² bereiteten Katalysator in lockerer Schicht gefüllt ist.

Nach vollkommener Abdichtung aller Korke mit Wasserglas kann nun der nach Henle durchgeführten Reduktion des Katalysators bei 450°, ohne diesen durch Umbau des Rohres in den Petroleumofen wieder der Luft aussetzen zu müssen, sofort die Hydrierung folgen. Während eines langsamen Wasserstoffstromes werden zuvor 150 cm³ Ester durch den Tropftrichter einfließen

¹ Als wir einmal technische Salzsäure verwendeten, wurde der Katalysator vergiftet.

² L. c.

gelassen und der Vorstoß am tieferen Ende des Rohres mit einem senkrecht absteigenden Liebig-Kühler verbunden, an dessen Ende sich das Sammelgefäß für den hydrierten Ester, ein zirka 100 cm³ fassender Absaugkolben befindet. Durch seinen seitlichen Ansatz strömt der überschüssige Wasserstoff in eine mit Alkohol beschickte Waschflasche, in der mitgerissener Ester festgehalten wird, und hierauf durch einen Blasenähler in den Abzug.

Bei der Hydrierung hat sich nun folgende Arbeitsweise bewährt: Das luftfreie Rohr wird auf 180° gebracht, der Kolben mit dem Benzoessäureäthylester auf 170 bis 180° erwärmt und der Wasserstoffstrom so eingestellt, daß höchstens vier Blasen in der Sekunde den ersten Blasenähler passieren. Die dauernde Einstellung auf die von Sabatier und Murat¹ als Optimum angegebene Temperatur, von der das Gelingen der Hydrierung wesentlich beeinflußt wird, läßt sich durch geringfügige Veränderung des Widerstandes bis auf Schwankungen von höchstens 1° erreichen. Bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen gehen innerhalb 8 bis 10 Stunden ungefähr 30 g Benzoessäureäthylester über, welche zu 90% zu Hexahydrobenzoessäureäthylester hydriert werden. Versuche, durch eine höhere Ölbadtemperatur oder rascheren Wasserstoffstrom eine größere Menge Ester über den Katalysator zu führen, verliefen mit ungünstiger Ausbeute an hydriertem Ester. Schließlich sei noch bemerkt, daß der Katalysator durch Monate wirksam bleibt, wenn er stets in Wasserstoffatmosphäre gehalten wird.

Durch wiederholte fraktionierte Destillation des in der Vorlage gesammelten Estergemisches wurde der Hexahydrobenzoessäureäthylester als farblose, bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 194 bis 196° (Quecksilberfaden im Dampf) erhalten. Sehr bemerkenswert ist sein süßlicher, ungemein intensiver und in Verdünnung höchst unangenehmer Geruch, der monatelang besonders an Leder haften bleibt.

Darstellung der Hexahydrobenzoessäure.

Das bei der Verseifung des Hexahydrobenzoessäureäthylesters mit überschüssiger Natronlauge in alkoholischer Lösung entstandene Natriumsalz der Hexahydrobenzoessäure wurde in wässriger Lösung mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich die Hexahydrobenzoessäure als braunes Öl von üblem, an Buttersäure erinnernden Geruch abschied. Nach Ausäthern im Schacherl-Apparat und Trocknen der ätherischen Lösung mit entwässertem Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert und die Säure der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 12 mm Druck gingen zwischen 117 und 121° 40 g als farbloses Öl über, das nach 24 Stunden zu weißen Krystallen erstarrt war.

¹ L. c.

Darstellung des Calciumsalzes der Hexahydrobenzoesäure.

40 g reiner, krystallisierter Hexahydrobenzoesäure wurden mit der in ungefähr $1\frac{1}{2}$ l destilliertem Wasser aufgeschlämmten berechneten Menge reinen Calciumoxyds (8.8 g) unter Schütteln neutralisiert, wobei das Calciumsalz schon zum Teil ausfiel. Nach Eindampfen zur Trockene und Trocknen bei 140° bis zur Gewichtskonstanz wurden 46 g des Calciumsalzes erhalten, dem jedoch noch immer geringe Mengen Feuchtigkeit anhaften.

Darstellung des Hexahydrobenzaldehydes durch Destillation des Calciumsalzes der Hexahydrobenzoesäure mit Ameisensäurem Calcium.

Bei der Durchführung der Kalksalzdestillation wurden die von Lieben,¹ Piria,² Cannizzaro³ und Krafft⁴ gegebenen Anleitungen berücksichtigt und folgend verfahren: Das Calciumsalz der Hexahydrobenzoesäure und chemisch reines Calciumformiat wurden jedes für sich feinst gepulvert, sodann im Verhältnis 2 : 3 in kleinen Portionen innigst miteinander verrieben.

Für eine Destillation wurden 25 g des Gemisches in eine zirka 50 cm^3 fassende Retorte aus Jenaer Glas gefüllt, diese mit einem Liebig'schen Kühler verbunden, der durch einen einfachen Vakuumvorstoß in die Vorlage mündete. Der Ansatz des Vorstoßes steht mit einem nach dem Prinzip Contat-Glöckel hergestellten Kohlensäureentwickler in Verbindung, wodurch der Destillationsapparat bei Minderdruck mit Kohlensäure gefüllt wird. Bei langsam gesteigertem Erhitzen der Retorte in einem mit Thermometer versehenen Luftbade begann bei 140° ein wasserhaltiger Vorlauf überzugehen, während die Hauptmenge des Aldehydes von 300 bis 400° aus dem Salzgemisch destillierte. Als letzter Anteil geht bei 500° ein dickflüssiges braunes Öl über, das schon im Kühlrohr als Gallerte zu erstarren beginnt. Bei jeder Destillation wurden 7 bis 8 g einer dunkelgelben, beweglichen Flüssigkeit erhalten; schon durch den auch von Bouveault⁵ erwähnten Geruch nach Valeraldehyd und Bittermandelöl, der beim Einatmen Erstickungsgefühl bewirkt, verrät sich die Anwesenheit des Hexahydrobenzaldehydes.

Die gesammelten Destillate wurden mit Chlorcalcium getrocknet und hierauf im Kohlensäurestrom bei gewöhnlichem Druck destilliert.

¹ Lieben und Rossi, A. 158, 145.

² Piria, A. 100. 105 (1856).

³ A. 119, 254 (1861).

⁴ B. 13, 1414 (1880).

⁵ L. c.

Von 32 g gingen über:

bis 150°	4 g	eines feuchten Vorlaufes,
150 bis 170	17	
170 bis 270	8	eines dickflüssigen Öles, das nicht näher untersucht wurde.

Rückstand im Kolben 1 g.

Der mit Chlorcalcium getrocknete Vorlauf und die Mittelfraktion wurden vereinigt wiederholt rektifiziert. Zwischen 159 und 162° (Hg im Dampf) destillierten 12 g des reinen Hexahydrobenzaldehydes als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von dem bereits erwähnten charakteristischen Geruch.¹ Ausbeute 37%.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0.1019 g Substanz gaben 0.2781 g CO ₂ , entspricht 74.43% C;	
0.1019 " " 0.0921 H ₂ O, " 10.11% H.	
II. 0.1507 " " 0.4135 CO ₂ , " 74.83% C;	
0.1507 " " 0.1433 H ₂ O, " 10.64% H.	

Ber. f. C₇H₁₂O: 74.93% C, 10.79% H.

Bei jeder Destillation des sorgfältig verschlossenen reinen Aldehydes zur Vornahme eines Versuches blieb im Kolben ein geringer Rückstand mit hohem Siedepunkt, was auf leichte Oxydierbarkeit schließen läßt. Bei monatelangem Stehen scheiden sich die auch von Zelinsky und Gutt² beobachteten nadelförmigen Krystalle des Trimeren aus.

Bestrahlung mit ultraviolettem Licht.

Als Lichtquelle wurde eine Quarz-Quecksilberlampe (220 Volt, 3½ Amp.) von Heräus verwendet, die sich sehr betriebssicher und dauernd wirksam erwies. Die Belichtung wurde in einem ungefähr 6 cm³ fassenden Quarzröhrchen ausgeführt, das durch einen dichtschießenden Korkstopfen mit dem gekühlten Gasableitungsrohr verbunden war. Dieses führte zu einem mit Wasser gefüllten Gasometer von 500 cm³ Inhalt. Zur Erprobung der Wirksamkeit der Lampe sowie der Durchlässigkeit des Quarzröhrchens für ultraviolette Strahlen wurden zunächst 2 g frisch destilliertes Önanthol durch einige Stunden der Bestrahlung ausgesetzt, wobei sich die von einem von uns³ gemachte Beobachtung einer lebhaften Gasentwicklung bestätigte. Bei der folgenden Gasanalyse wurde reichlich

¹ Von nachstehenden Forschern wurden l. c. folgende Siedepunkte mitgeteilt: Wallach 161 bis 163°, Darzens und Lefébure 155 bis 157°, Zelinsky und Gutt 157 bis 158°, Skita 160 bis 165°, Bouveault 159°.

² L. c.

³ L. c.

CO gefunden, bei der Destillation der belichteten Flüssigkeit ein von 60 bis 100° übergehender Vorlauf (Hexan) erhalten.

Versuch mit Hexahydrobenzaldehyd.

1.72 g frisch destillierter Aldehyd wurde durch 22 Stunden mit ultraviolettem Licht bestrahlt; die Entfernung des Quarzröhrchens von der Lampe betrug 3 bis 4 cm, seine Temperatur überschritt nicht 40°. Es entwickelten sich 140 cm³ Gas, dessen Analyse nach Hempels technischer Methode nachstehende Werte ergab:

Verwendetes Gasvolumen	85 cm ³ .
Absorbiert in der KOH-Pipette	0
„ „ „ Br- „	0.4 = 0.47% O
„ „ „ P- „	0.8 = 0.94% O
„ „ „ Cu ₂ Cl ₂ - „	71.7 = 84.35% CO
Summe	72.9 cm ³ = 85.76%
Gasrest	12.1 = 14.23%

Nach der Explosion des Gasrestes mit Sauerstoff wurde Volumkontraktion und Bildung von Kohlensäure beobachtet.

Die sorgfältig ausgeführte Destillation der im Röhrchen verbliebenen Flüssigkeit lieferte folgende Fraktionen:

- I. 70—80° Farblose Flüssigkeit.
- II. 158—180 Unveränderter Aldehyd.
- III. 180—300 Gelbes, dickflüssiges Öl von schwachem, süßlichem Geruch.
(Hauptmenge 230—260°, bei 300° Zersetzung.)

Zur Gewinnung von Anhaltspunkten über die Zusammensetzung dieser getrennten Anteile wurden nachstehende Elementaranalysen ausgeführt:

1. Fraktion I. 70 bis 80° ohne vorherige Rektifikation.

0.0653 g Substanz gaben 0.2009 g CO₂, entspricht 83.91% C;

0.0653 „ „ 0.0816 H₂O, „ 13.97% H.

Ber. für C₆H₁₂: 85.61% C, 14.39% H.

2. Fraktion III. 180 bis 300°.

0.1551 g Substanz gaben 0.4340 g CO₂, entspricht 76.32% C;

0.1551 „ „ 0.1326 H₂O, „ 9.57% H.

Die Analyse der zwischen 70 und 80° übergegangenen Fraktion liefert Werte, deren Übereinstimmung mit den für Zylohexan berechneten hinlänglich erscheinen mag, wenn man berücksichtigt, daß das Produkt wegen seiner geringen Menge ungereinigt zur Verbrennung verwendet werden mußte. Im Zusammenhang mit der Lage des Siedepunktes dieser Fraktion erscheint die Annahme berechtigt, daß hier Zylohexan vorliegt.

Die bei der Analyse der von 180 bis 300° übergegangenen Fraktionen erhaltenen Werte lassen die Vermutung zu, daß sie aus einem Polymerisationsprodukt des Hexahydrobenzaldehydes bestehen, das bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck teilweise zersetzt wurde. Dem Siedepunkt nach zu schließen, könnte das von Wallach und Isaac erhaltene Dimer des Aldehydes (Kp. 150 bis 155°,¹ 11 mm Hg) vorliegen.

Belichtung des Benzaldehydes.

Zum Vergleiche wurden 1.76 g Benzaldehyd (Kp. 176 bis 177°) durch 8 Stunden unter analogen Versuchsbedingungen mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Der Aldehyd färbt sich gelb, Gasentwicklung trat nicht ein. Von dem belichteten Aldehyd ging die Hauptmenge von 176 bis 180° über, ferner einige Tropfen einer von 210 bis 260° siedenden Fraktion, die in der Vorlage zu Benzoessäure erstarrten. Im Kolben blieb ein rotbrauner Rückstand.

Kondensation des Hexahydrobenzaldehydes mit Formaldehyd.

2.68 g frisch destillierter Hexahydrobenzaldehyd wurden mit 5 g einer 40prozentigen Formaldehydlösung (äquivalent $2\frac{1}{2}$ Mol)² versetzt und unter Eiskühlung 1.9 g KOH in 12prozentiger alkoholischer Lösung in kleinen Portionen zugegeben. Das Gemisch färbte sich schwach gelb und wurde, da keine Erwärmung eintrat, über Nacht stehen gelassen. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade färbte sich die Lösung braun, der Geruch nach Aldehyd war verschwunden. Zur Neutralisation des überschüssigen Alkalis wurde Kohlensäure eingeleitet, hierauf der Alkohol im Wasserbade abdestilliert und der wässrige Rückstand ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieb im Kolben ein gelbgefärbtes, dickes Öl, von dem bei der Destillation bei 10 mm Hg-Druck nach einem geringen Vorlauf (130 bis 140°) die Hauptmenge von 140 bis 148° als farbloses, dickes Öl übergang, das schon im Rohr zu weißen Krystallen erstarrte. Bei neuerlicher Destillation ergab sich für 1.77 g dieses Körpers ein Siedepunkt von 143 bis 144° (10 mm).

Die Analyse ergab folgende Werte:

0.1387 g Substanz gaben 0.3371 g CO₂, entspricht 66.30% C;

0.1387 g Substanz gaben 0.1413 g H₂O, entspricht 11.40% H.

Ber. für C₈H₁₆O₂: 66.61% C, 11.20% H.

¹ L. c.

² M. 26, 43.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn:

(Konstante für Anilin: 1060)

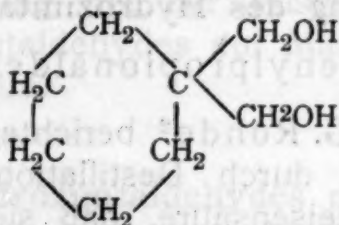
0.0231 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 169 mm;

0.0225 „ „ „ „ 167

Gef.: 144.9, 142.8;

ber. für $C_8H_{16}O_2$: 144.1.

Die Kondensation hat somit nach dem im ersten Teile der Arbeit mitgeteilten Reaktionsverlauf zu dem bisher unbekannten 1, 1-Dimethylohexahydrobenzol



geführt, das mit einer Ausbeute von 51% der Theorie erhalten wurde. Es ist in Äther und Alkohol leicht, in Benzol und Bromoform schwer löslich. Aus Benzol krystallisiert es in langen, nadelförmigen Prismen vom Schmelzpunkt 95°.

Darstellung des Phenylacetaldehydes.

Hiefür wurde die für diesen Aldehyd bereits von Cannizzaro¹ ausgeführte trockene Destillation des α -toluylsauren Calciums mit Calciumformiat angewendet. Unter denselben Versuchsbedingungen, wie sie bei der Herstellung des Hexahydrobenzaldehydes ausführlich beschrieben wurden, erhielten wir aus einer innigen Mischung von 20 g phenylelessigsaurem Calcium und 30 g Calciumformiat 15 g eines durch die zuletzt übergegangenen Anteile gelb gefärbten Destillates. Durch wiederholte fraktionierte Destillation im Kohlensäurestrom bei Atmosphärendruck konnten aus diesem 4.7 g (d. i. 30% der Theorie) des reinen Phenylacetaldehydes abgetrennt werden, die von 204 bis 208° übergingen.² Der Aldehyd ist eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit von charakteristischem, anhaftendem Geruch, die bei schwachem Erwärmen ammoniakalische Silbernitratlösung reduziert.

Bestrahlung mit ultraviolettem Licht.

Mit der beim Hexahydrobenzaldehyd beschriebenen Versuchsanordnung wurden 1.4 g reiner Phenylacetaldehyd während 16 Stunden der Einwirkung ultravioletter Strahlen ausgesetzt. Die

¹ A. 119, 254 (1861).

² H. Stobbe und A. Lippold geben l. c. als Siedepunkt für den Phenylacetaldehyd 199 bis 222° an.

Entfernung des Quarzröhrchens von der Quarz-Quecksilberlampe betrug teils 40 mm, teils 2 bis 3 mm, seine Temperatur 30 bis 40°, beziehungsweise 100°. In keinem Falle wurde Gasentwicklung beobachtet.¹ Bei der Destillation des belichteten Aldehydes unter gewöhnlichem Druck ging ohne Vorlauf die Hälfte von 205 bis 220° als unveränderter Aldehyd über, dann während langsamen Ansteigens der Temperatur bis 305° eine kleine Menge eines gelben Öles, worauf die Zersetzung begann. Im Kolben verblieben ungefähr 0.5 g eines braunroten, fadenziehenden Rückstandes.

Darstellung des Hydrozimtaldehydes.

(β -Phenylpropionaldehyd.)

W. v. Miller und G. Rohde² berichten über die Darstellung des Hydrozimtaldehydes durch Destillation der Calciumsalze der Hydrozimtsäure und Ameisensäure, daß sie von Gerdeissen ausgeführt wurde, und stellen eine Mitteilung über diese Methode in Aussicht, die jedoch nicht auffindbar ist. Dies wird auch von E. Fischer und E. Hoffa bemerkt,³ welche die Kalksalzdestillation selbst ausführten, jedoch den Aldehyd nur mit einer Ausbeute von 5 bis 10% der Theorie erhalten konnten.

Da sich diese Methode bei Einhaltung der angegebenen Arbeitsweise schon in zwei Fällen verhältnismäßig gut bewährt hatte, entschlossen wir uns wieder zu ihrer Ausführung.

Aus 22 g hydrozimtsaurem Calcium, das in diesem Falle versuchsweise mit der doppelten Menge Calciumformiat (entspricht einem 4.7fachen Überschuß) gemengt wurde, konnten wir nach sorgfältiger Fraktionierung des 18.7 g betragenden Destillates 6.4 g reinen Hydrozimtaldehyd erhalten, welche Menge einer Ausbeute von ungefähr 37% der Theorie entspricht.

Der Aldehyd ist eine leichtbewegliche, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von starkem Hyazinthengeruch, sein Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck wurde bei 223° (korrigiert) gefunden.

Einwirkung von ultraviolettem Licht.

1.5 g des reinen Hydrozimtaldehydes wurden unter den bereits mitgeteilten Versuchsbedingungen bei 40 bis 50° durch fünf Stunden bestrahlt. Es war keine Gasentwicklung zu beobachten. Bei der Destillation der belichteten rotbraun gefärbten Flüssigkeit ging der Aldehyd ohne Vorlauf von 221 bis 225° über, worauf die Temperatur rasch über 300° stieg. Im Kolben blieb nach be-

¹ Bei der Steigerung der Temperatur von 40 auf 100° sammelten sich vereinzelte Gasbläschen, die sich jedoch als verdrängte Luft erwiesen.

² B. 23, 1080.

³ B. 31, 1992.

gonnener Zersetzung eine kleine Menge eines dickflüssigen Rückstandes.

Zur Überprüfung der unveränderten Wirksamkeit der Quarz-Quecksilberlampe sowie auch der Durchlässigkeit des für die Aufnahme des Aldehydes bestimmten Quarzröhrchens für ultraviolette Strahlen wurde der Kontrollversuch mit Önanthol wiederholt, wobei dieselben Erscheinungen wie am Beginn der Versuchsreihe beobachtet werden konnten. In $3\frac{1}{2}$ Stunden hatten sich 40 cm^3 Gas angesammelt.

Dieses Ergebnis schließt die Möglichkeit aus, daß das Ausbleiben der Gasentwicklung bei der Bestrahlung des Phenylacetaldehydes und Hydrozimtaldehydes auf Mängel der Versuchsanordnung zurückzuführen wäre.

Kondensation des Hydrozimtaldehydes mit Formaldehyd und alkoholischem Kali.

4.77 g des frischdestillierten Hydrozimtaldehydes wurden mit 10.6 cm^3 einer 40prozentigen Formaldehydlösung (entspricht vier Molen) gemischt¹ und unter Kühlung 4 g Kaliumhydroxyd in zirka 12prozentiger alkoholischer Lösung nach und nach zugegeben. Das schwach gelb gefärbte Gemisch blieb 12 Stunden stehen, worauf der Alkohol abdestilliert wurde. Als hierbei starke Braunfärbung eintrat, wurde zunächst zur Neutralisation des überschüssigen Alkalis Kohlensäure eingeleitet und hierauf der Rest des Alkohols abgetrieben. Der mit Wasser verdünnte trübe Rückstand wurde nun alkalisch restlos ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Von dem im Kolben verbliebenen dickflüssigen Öl ging bei der Destillation unter 10 mm Druck ungefähr die Hälfte bis 150° über, worauf sich Dämpfe bildeten, die auf beginnende Zersetzung schließen ließen. Bei der Fortsetzung der Destillation bei 5 mm Druck stieg die Temperatur rasch bis über 160° ; von 170 bis gegen 200° destillierte sodann regelmäßig ein gelbes Öl von honigartiger Konsistenz. Von dieser Fraktion gingen bei einer neuerlichen Destillation bei 4 bis 5 mm Druck 2.2 g von 185 bis 203° über. Aus diesem nur noch schwach gelb gefärbten Syrup schieden sich schon nach kurzer Zeit weiße Krystalle aus, deren Menge in einigen Tagen stark zugenommen hatte, so daß schließlich bis auf etwa ein Fünftel der Menge alles erstarrt war. Die feste Masse erschien unter dem Mikroskope aus langen Nadeln gebildet. Durch wiederholte Krystallisation aus Benzol erhielten wir lange, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 76° . Auch aus der Benzollösung des verbliebenen Syrops schieden sich nach dem Impfen reichlich Krystalle aus, die jedoch weniger vollkommen ausgebildet waren.

¹ M. 26, 43.

Die Analyse der reinen Krystalle ergab folgende Werte:

5.61 mg Substanz gaben 13.87 mg CO₂, entspricht 67.45% C;

5.61 " " 4.02 H₂O, " 8.02% H.

Ber. für C₁₁H₁₆O₃: 67.30% C, 8.10% H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn:

(Konstante für Amylbenzoat: 1232.)

0.0179 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 116 mm;

0.0168 " " " " 100

Gef.: 190.1, 206;

ber. für C₁₁H₁₆O₃: 196.1.

Es kann somit angenommen werden, daß diese Kondensation, bei welcher mit Propionaldehyd das Methyltrimethylolmethan¹ entstand, mit dem Hydrozimtaldehyd zu dem Toluyltrimethylolmethan (Propan-1,3-Diol, 2-Toluy, 2-Methylol) geführt hat.

¹ Hosäus, A. 276, 75.

Hugo Koch und Theodor Zerner, M. 22, 446 und 455.

Brom- und Bromnitroäther des Pyrogallols

XII. Mitteilung über Bromphenole¹

Von

Moritz Kohn und Sara Grün

(Mit 4 Textfiguren)

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1925)

Die Bromierung des Pyrogallols ist vor 58 Jahren von Hlasiwetz² ausgeführt worden. Er hat bei einem ziemlich energischen Bromierungsverfahren, durch Verreiben des Pyrogallols mit Brom und darauffolgendes Verjagen des überschüssigen Broms auf dem Wasserbade, das Tribrompyrogallol erhalten.

In gleicher Weise hat Will³ den Pyrogalloltrimethyläther bromiert. Auf diesem Wege ist von Will der Tribrompyrogalloltrimethyläther dargestellt worden.

Wir haben nun versucht, die Bromierung des Pyrogalloltrimethyläthers unter milderen Bedingungen vorzunehmen, um so zu einem Monobrom-, eventuell zu einem Dibromderivat zu gelangen.

Wir haben gefunden, daß bei der Bromierung des Pyrogalloltrimethyläthers in Tetrachlorkohlenstofflösung mit einem Mol Brom sich kein einheitlicher Körper isolieren läßt; denn das Reaktionsprodukt geht innerhalb weiter Siedegrenzen über. Hingegen liefert die Bromierung mit zwei Molen Brom in Tetrachlorkohlenstoff einen flüssigen, unter Atmosphärendruck ziemlich unzersetzt destillierbaren Dibrompyrogalloltrimethyläther. Der Körper läßt sich leicht nitrieren und gibt ein Mononitroderivat vom Schmelzpunkt 110°.

Unterzieht man aber den symmetrischen Pyrogalloldimethyläther der Bromierung mit zwei Molen Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung, so bekommt man ein festes Dibromderivat vom Schmelzpunkt 76°.

Die Methylierung dieses kristallisierten Dibrompyrogalloldimethyläthers führt zu einem flüssigen Dibrompyrogalloltrimethyläther, der sich als verschieden erweist von dem bereits erwähnten, durch direkte Bromierung des Pyrogalloltrimethyläthers darstellbaren Dibrompyrogalloltrimethyläther. Der Körper, welcher durch Methylierung des festen Bromierungsproduktes des symmetrischen Pyrogalloldimethyläthers erhalten wird, siedet etwa 15° höher

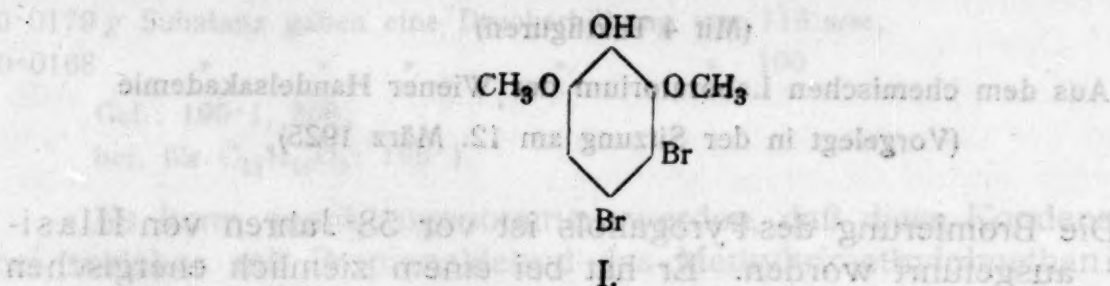
¹ XI. Mitteilung: M. Kohn und S. Grün: Bromierung des Hydrochinonmonomethyläthers und des Nitrohydrochinondimethyläthers. Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in der Sitzung vom 11. Dezember 1924.

² Annalen, 142, 249 (1867).

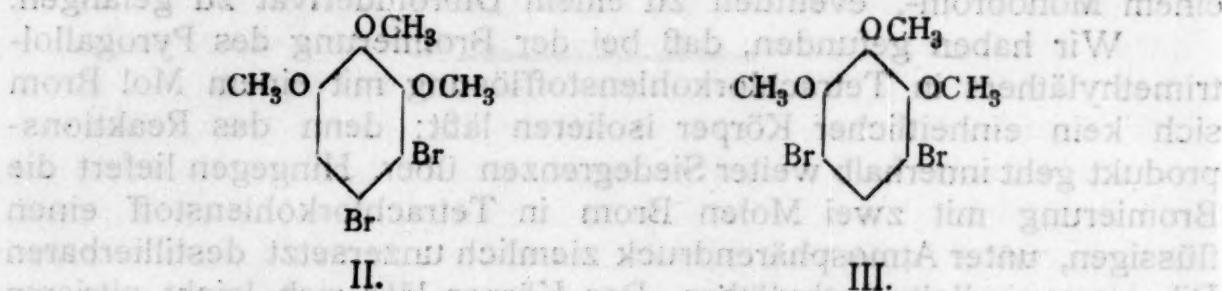
³ Berliner Berichte, 21, 607.

als das Produkt der direkten, vorsichtigen Bromierung des Pyrogalloltrimethyläthers. Der höher siedende Dibromäther ist auch ohne Schwierigkeit nitrierbar und liefert ein zwischen 84 bis 86° schmelzendes Mononitroderivat.

Das feste Bromierungsprodukt des symmetrischen Pyrogalloldimethyläthers muß nach den Substitutionsgesetzen als das 1, 3-Dimethoxy-2-oxy-4, 5-Dibrombenzol (I.) aufgefaßt werden.



Das zur Hydroxylgruppe paraständige Wasserstoffatom muß jedenfalls durch Brom substituiert worden sein. Der zugehörige Methyläther ist daher das 1, 2, 3-Trimethoxy-4, 5-Dibrombenzol (II). Dem isomeren Dibrompyrogalloltrimethyläther, welcher durch Bromieren des Pyrogalloltrimethyläthers in Tetrachlorkohlenstofflösung entsteht, muß demnach die Struktur des 1, 2, 3-Trimethoxy-4, 6-Dibrombenzols (III.)



zugeschrieben werden.

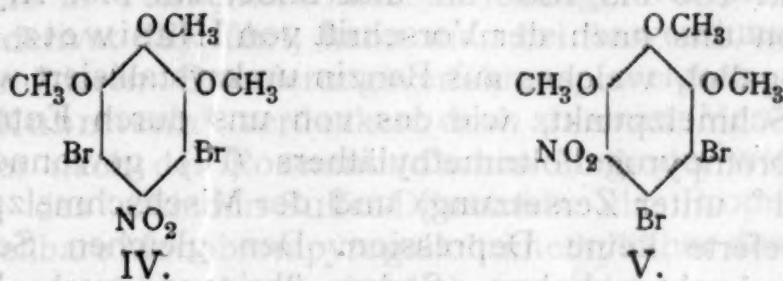
Craus und Crede¹ beschreiben einen Dibrompyrogalloldimethyläther vom Schmelzpunkt 70°, den sie ausgehend vom 1, 3-Pyrogalloldimethyläther durch Sulfurierung und Behandlung des Natriumsalzes der Sulfosäure mit Brom in der Wärme erhalten haben. Vielleicht ist dieser Äther mit I identisch.

Ferner erwähnen die gleichen Autoren einen Dibrompyrogalloltrimethyläther vom Schmelzpunkt 75 bis 76°, welchen sie, ausgehend vom Pyrogalloltrimethyläther durch Sulfurierung und Behandeln des Natriumsalzes der Sulfosäure mit Brom gewonnen haben. Über die Stellung der Bromatome in diesen beiden Äthern findet sich in der Arbeit von Craus und Crede keine Angabe.

Der durch Nitrierung des Äthers (III) darstellbare Nitrokörper vom Schmelzpunkt 110° ist das 1, 2, 3-Trimethoxy-5-nitro-4, 6-Dibrombenzol (IV), während das Nitrierungsprodukt des Dibrompyrogallol-

¹ Amer. Chem. Soc., 39, 1431—1435. (Zentralblatt 1918, I. Bd., p. 23.)

trimethyläthers (II) vom Schmelzpunkt 84 bis 86°, welcher ausgehend vom symmetrischen Pyrogalloldimethyläther auf dem Wege über I erhalten wurde, das 1, 2, 3-Trimethoxy-6-nitro-4, 5-Dibrombenzol (V)



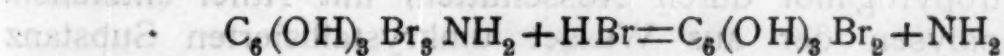
sein muß.

Daß das Nitroderivat IV höher schmilzt als das Nitroderivat V, ist auch mit Rücksicht auf den symmetrischen Bau von IV zu erwarten.

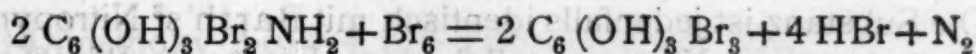
Daß die im Vorangehenden dargelegte Auffassung über die Stellung der Bromatome in den beiden isomeren Dibrompyrogalloltrimethyläthern und den beiden isomeren Dibromnitroäthern richtig ist, wird in einer im hiesigen Laboratorium ausgeführten, demnächst zur Veröffentlichung gelangenden Arbeit erwiesen werden.

Wir haben den Nitrodibrompyrogalloltrimethyläther vom Schmelzpunkt 110° (IV) durch Kochen mit einem Gemisch von rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig zu entmethylieren versucht. Dabei haben wir beobachtet, daß deutliche Abspaltung von Brom erfolgt und das Reaktionsgemisch einen krystallisierten Körper enthält, dessen vollständige Analysen lehren, daß Tribrompyrogallol vorliegt. Diese interessante Reaktion ist vielleicht so zu deuten, daß unter dem Einfluß des Bromwasserstoffes zunächst Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe erfolgt, worauf die Abspaltung des elementaren Broms schließen läßt.

Die Aminogruppe des Dibromderivates könnte dann entweder mit dem Wasserstoffatom des Bromwasserstoffes Amoniak bilden, während das Brom die Stelle der



Aminogruppe einnimmt: oder es könnte die Dibromaminoverbindung direkt mit dem freien Brom in Reaktion getreten sein, indem die Aminogruppe durch Brom substituiert wird,



während gleichzeitig Bromwasserstoff und Stickstoff entstehen.

Es ist bereits erwähnt worden, daß Hlasiwetz¹ als Erster das Tribrompyrogallol beschrieben hat, allerdings gibt er weder Analysenzahlen noch einen Schmelzpunkt an. Hemmelmayr²,

¹ A. a. O.

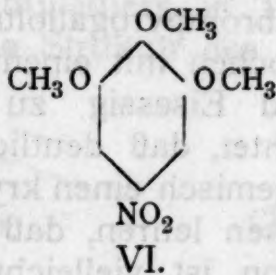
² Monatshefte, 32, 784.

welcher die Bildung des Tribrompyrogallols bei der Einwirkung von Brom auf die Brompyrogallolcarbonsäure beobachtet hat, gibt für die aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Substanz den Schmelzpunkt 180 bis 186° an und findet ein Mol Krystallwasser.

Ein von uns nach der Vorschrift von Hlasiwetz dargestelltes Tribrompyrogallol, welches aus Benzin umkrystallisiert wurde, zeigte genau den Schmelzpunkt, wie das von uns durch Entmethylierung des Nitrodibrompyrogalloltrimethyläthers (IV) gewonnene Produkt (168 bis 171° unter Zersetzung) und der Mischschmelzpunkt beider Präparate lieferte keine Depression. Den gleichen Schmelzpunkt, den wir beobachtet haben, finden übrigens auch Moore und Thomas¹.

Rosenmund und Kuhnhen², die jüngst dem Tribrompyrogallol begegnet sind, geben den Schmelzpunkt 115° an. Diese Angabe ist jedenfalls auf einen Irrtum oder auf einen Druckfehler zurückzuführen.

Da die Entmethylierung des Äthers IV unter Bromabspaltung sich abgespielt hat, haben wir es nicht für überflüssig gehalten, den analog konstituierten Nitropyrogalloltrimethyläther (VI) (1, 2, 3-Tri-methoxy-5-Nitrobenzol)



der Entmethylierung mit Bromwasserstoff und Eisessig zu unterwerfen.

Wir haben gefunden, daß der Nitropyrogalloltrimethyläther (VI) beim Kochen mit einem Gemisch von rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig im Gegensatz zum Äther IV kein Brom abspaltet. Man kann nach beendiger Entmethylierung der Flüssigkeit das gebildete Nitropyrogallol durch Ausschütteln mit Äther entziehen.

Die Analysen der aus Wasser umkrystallisierten Substanz haben ergeben, daß sie ein halbes Mol Krystallwasser enthält, das beim Trocknen bei 100° entweicht. Die bei 100° gewichtskonstante Substanz hat die Zusammensetzung des Nitropyrogallols und schmilzt zwischen 194 bis 196° (unkorr.) unter Zersetzung.

Die Substanz ist jedenfalls identisch mit Barth's³ Nitropyrogallol, denn das isomere Nitropyrogallol von Einhorn, Pfeiffer und Cobliner⁴ schmilzt bei 162° und der entsprechende Methyläther bei 42°. Barth hat ein Mol Krystallwasser und den Schmelzpunkt

¹ Zentralblatt, 1917, II., 604.

² Berliner Berichte, 56, 1267.

³ Monatshefte, 1, 382.

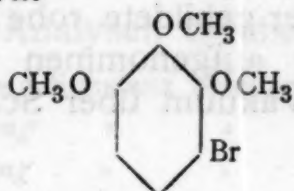
⁴ Berliner Berichte, 37, 100.

205° gefunden. Es ist möglich, daß Barth den vollständig korrigierten Schmelzpunkt angegeben hat.

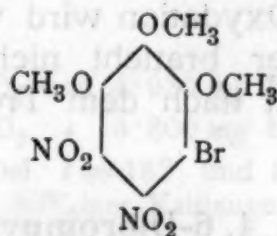
Während die direkte, vorsichtige Bromierung des Pyrogalloltrimethyläthers in Tetrachlorkohlenstofflösung, wie bereits erwähnt, zum Dibromderivat (III) führt, kann man bei Anwendung eines noch wesentlich milderen Bromierungsverfahrens, welches wir Rosenmund und Kuhnhen¹ verdanken, doch zu einem Monobromderivat gelangen. Der nach der Rosenmund'schen Methode, welche auf der Verwendung des Chinolin-Sulfat-Dibromids als Bromierungsmittel beruht, darstellbare Monobrompyrogalloltrimethyläther destilliert ebenfalls unter Atmosphärendruck ziemlich unersetzt.

Da der Monobrompyrogalloltrimethyläther bei weiterem Bromieren mit einem Mol Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung den Dibrompyrogalloltrimethyläther (III) liefert, muß derselbe das 1,2,3-Trimethoxy-4-Brombenzol (VII) sein.

Bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure entsteht ein Dinitroderivat



VII.

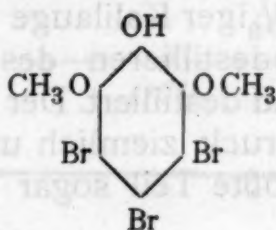


VIII.

das 1, 2, 3-Trimethoxy-4-Brom-5, 6-Dinitrobenzol (VIII).

Daß hier zwei Nitrogruppen in Orthostellung zueinander treten, findet einen Analogiefall auch in dem Verhalten von Will's Nitropyrogalloltrimethyläther (VI), welcher bei weiterer Nitrierung das 1, 2, 3-Trimethoxy-4, 5-Dinitrobenzol gibt.

Unterwirft man den symmetrischen Pyrogalloldimethyläther der Bromierung durch Übergießen mit überschüssigem Brom, erhält man das schön krystallisierende Tribromderivat,



IX.

das 1, 3-Dimethoxy-2-oxy-4, 5, 6-Tribrombenzol (IX).

Die Methylierung dieses Tribromderivates liefert den Tribrompyrogalloltrimethyläther von Will². Im Schmelzpunkt zeigt sich auch hier eine Differenz, indem das so gewonnene Präparat bei 73 bis 74° schmilzt, während Will 81.5° angibt. Es hatte aber

¹ Berliner Berichte, 56, 1264 und 2042 (1923).

² Berliner Berichte, 21, 607.

schon vor einigen Jahren im hiesigen Laboratorium Herr S. Adler¹ diesen Äther nach der Vorschrift von Will dargestellt und ebenfalls den Schmelzpunkt 73 bis 74° gefunden. Auch wir haben den Tribrompyrogalloltrimethyläther nach Will's Vorschrift dargestellt, aus Alkohol umkrystallisiert und denselben Schmelzpunkt (73 bis 74°) gefunden. Der Mischschmelzpunkt von Will's Tribrompyrogalloltrimethyläther und unserem durch Methylierung des Äthers IX gewonnenen Präparat lieferte keine Depression.

Darstellung des Pyrogalloltrimethyläthers.

Den für diese Arbeit erforderlichen Pyrogalloltrimethyläther haben wir zuerst durch Methylieren des Pyrogallols mit Dimethylsulfats² in alkalischer Lösung nach der üblichen Methode dargestellt. Um den Einfluß des Luftsauerstoffes unschädlich zu machen, empfiehlt es sich — wie wir gefunden haben — die Methylierung in Gegenwart von einigen Gramm wirksamen Natriumhydrosulfits vorzunehmen. Die starke Oxydation wird verhindert, der gebildete rohe Pyrogalloltrimethyläther braucht nicht mit Äther aufgenommen zu werden. Es ist direkt nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure destillierbar.

4, 6-Dibrompyrogalloltrimethyläther (III).

10 g Pyrogalloltrimethyläther (1 Mol) werden in einem Erlenmayer-Kolben in 10 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst und eine Lösung von 6·3 cm³ Brom (2 Mole) in dem gleichen Volum Tetrachlorkohlenstoff in kleinen Anteilen unter Kühlung zugefügt. Es tritt sofort starke Bromwasserstoffentwicklung ein. Wenn das Brom eingetragen ist, wird das Gemisch eine halbe Stunde sich selbst überlassen. Dann wird der Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbade abgedampft, das zurückgebliebene Öl mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung zum Zwecke der Entfernung des anhaftenden Bromwasserstoffes mit 10%iger Kalilauge und dann gut mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das Öl über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Der Dibrompyrogalloltrimethyläther geht bei 748 mm Druck ziemlich unzersetzt zwischen 288 bis 298° und der weitaus größte Teil sogar von 294 bis 296° (unkorr.) über. Ausbeute 14·5 g.

Die Methoxylbestimmungen ergaben:

- I. 0·1454 g Substanz lieferten 0·3329 g Ag J.
 II. 0·1733 g „ „ 0·3974 g „
 III. 0·1998 g „ „ 0·4568 g „
 Gef.: I. 30·29% CH₃O, II. 30·25% CH₃O, III. 30·20% CH₃O.
 Ber. für C₉H₁₀O₃Br₂: 28·53% CH₃O.

¹ Zur Kenntnis der Bromsubstitutionsprodukte der Dioxybenzole, Dissertation Wien 1923.

² Vanino, Handbuch der präparativen Chemie, Bd. II, p. 397.

Wie diese Zahlen lehren, sind die Resultate etwas zu hoch ausgefallen. Wir halten es für wahrscheinlich, daß die Substanz mit etwas Monobrompyrogalloltrimethyläther verunreinigt ist. Für die weitere Verwendung zur Nitrierung hat sich jedoch das Präparat als völlig brauchbar erwiesen.

5-Nitro-4, 6-Dibromopyrogalloltrimethyläther (IV).

5 g Dibrompyrogalloltrimethyläther (III) werden in 10 cm^3 Eisessig gelöst und dann zu diesem Gemisch 10 cm^3 rauchende Salpetersäure unter Wasserkühlung vorsichtig zugegeben. Es tritt zuerst eine Dunkelfärbung ein; nachdem die Lösung sich aufgehellt hat, wird auf Eiswasser gegossen. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der sich langsam absetzt. Man saugt ab und krystallisiert, da die Substanz in Alkohol sehr leicht löslich ist, aus wenig Alkohol um. Man erhält so schöne, glänzende, weißgelbliche Krystalle, welche vakuumtrocken bei 110° schmelzen.

Die Analysen ergaben:

- | | | | | | | | | |
|------|-----------|----------|-----------|---|-----------------|----------------------------------|----------|-------------------|
| I. | 21·055 mg | Substanz | lieferten | 22·295 mg | CO ₂ | und | 4·970 mg | H ₂ O; |
| II. | 20·580 mg | > | > | 21·975 mg | CO ₂ | > | 4·800 mg | H ₂ O; |
| III. | 8·125 mg | > | > | 0·309 cm ³ | N bei t = 18° | und B | 714 mm | über |
| | | | | | | | 500/iger | Kalilauge; |
| IV. | 0·1874 g | > | > | bei der Cariusbestimmung 0·1861 g AgBr; | | | | |
| V. | 0·2628 g | > | > | > | > | Methoxylbestimmung 0·5125 g AgJ. | | |

Gef.: I. 28.980% C, 2.640% H; II. 29.120% C, 2.610% H; III. 4.190% N
IV. 42.260% Br; V. 25.780% CH₃O.

Ber. für $C_9H_9O_5Br_2N$: 29·140% C, 2·440% H, 3·770% N, 43·090% Br, 25·080% CH_3O .

Herr Dr. Hlawatsch teilt über die Krystallform der Substanz mit:

Aus alkoholischer Lösung mit einem Zusatz von etwa der gleichen oder der halben Menge Wasser erhält man beim Abkühlen der warmen Lösung farblose,

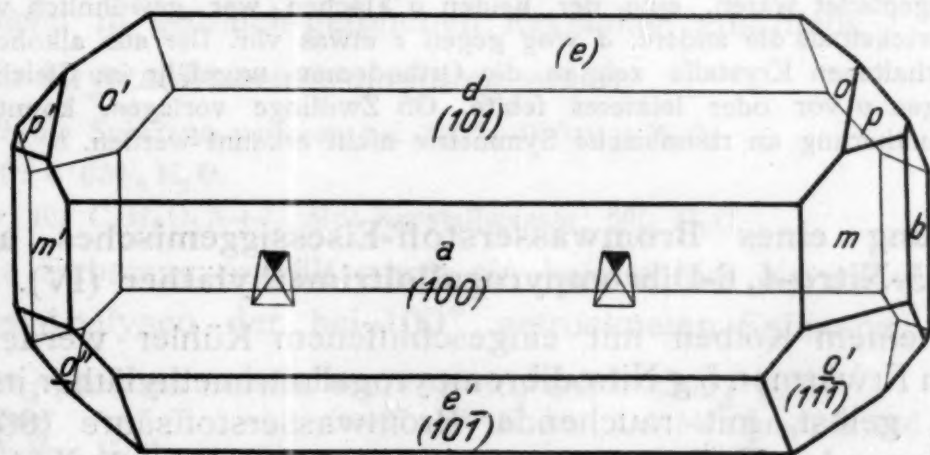


Fig. 1.

5-Nitro-4, 6-Dibromopyrogalloltrimethyläther.

skelettartig entwickelte, aus alkoholreicherer gut entwickelte, langprismatische Krystalle. Auslöschung parallel der Längsrichtung, Doppelbrechung ziemlich hoch. Auf der breitesten Fläche der skelettartigen Krystalle steht die optische Normale

ungefähr senkrecht, Bruckstückchen quer zur Längsrichtung zeigen eine sehr spitze, negative Bisektrix, ließen aber genauere Messungen nicht zu. Die Messungen ergaben die Zugehörigkeit zur monoklin-prismatischen Klasse bei Streckung nach der Orthodomenzone und großer Annäherung an rhombische Symmetrie. Ätzfiguren, die auf 100 mit etwas verdünnter, alkoholischer Mutterlauge erzeugt wurden und welche auf der Fig. 1 angedeutet sind, bestätigten jedoch die niedere Symmetrie.

Die Messungen, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind, wurden an 6 skelettartigen und 2 normalen Krystallen bei Polarstellung nach der Orthodomenzone ausgeführt (daher ξ_0 und $90-\eta$ statt φ und ρ).

Bst.	Symb.	Anz.	gemessen		gerechnet	
			ξ_0	$90-\eta$	ξ_0	$90-\eta$
a	100	15	90° 01'	90° —	90° —	90° —
b	010	5	∞	0 03'	∞	0 —
m	110	16	89 58	28 52	90 —	28 50 10
d	101	15	31 50·3	89 59	31 51	90
e	$\bar{1}01$	14	31 34·8	90 —	31 35 $\frac{1}{3}$	90 —
p	111	4	31 54	46 14·2	31 51	46 21 2
o	$\bar{1}11$	10	31 36·7	46 14·2	31 35 $\frac{1}{3}$	46 16 $\frac{1}{2}$

Gerechnete Winkel an den Kanten.

m:o.....	64 58	a:p.....	67 33·1
m:p.....	65 08·2	a:o.....	67 45·4
m:p.....	37 55·40	d:o.....	49 44·1
m':o.....	37 59 $\frac{1}{2}$	e:p.....	49 40·1

Achsenverhältnis: $a:b:c = 1,81668:1:1,12290$ $\beta = 90^\circ 10' 47''$ ($p_0 = 0,61810$, $q_0 = c$).

Bezüglich der Flächenausbildung sei bemerkt, daß die skelettartigen Krystalle nach a abgeplattet waren, eine der beiden o Flächen war gewöhnlich wesentlich größer entwickelt als die andere, d wog gegen e etwas vor. Die aus alkoholreicherer Lösung erhaltenen Krystalle zeigten die Orthodomen ungefähr im Gleichgewichte, o wog gegen p vor oder letzteres fehlte. Ob Zwillinge vorlagen, konnte bei der großen Annäherung an rhombische Symmetrie nicht erkannt werden.

Einwirkung eines Bromwasserstoff-Eisessiggemisches auf den 5-Nitro-4, 6-Dibrompyrogalloltrimethyläther (IV).

In einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler werden unter gelindem Erwärmen 5 g Nitrodibrompyrogalloltrimethyläther in 20 cm^3 Eisessig gelöst, mit rauchender Bromwasserstoffsäure (66%) bis zur beginnenden Trübung versetzt, sodann am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei die Fällung wieder in Lösung geht. Man erhält $1\frac{3}{4}$ Stunden in lebhaftem Sieden und setzt während dieser Zeit noch etwas Bromwasserstoffsäure und Eisessig zu. Man beobachtet beim Kochen eine starke Bromabspaltung. Der klare Kolbeninhalt wird schließlich mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt;

nach einiger Zeit, etwa 12 bis 24 Stunden, scheiden sich dunkel gefärbte Krystalle in Form von langen Nadeln aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, im Vakuum getrocknet und das Rohprodukt (2.5 g) durch Umkrystallisieren aus Benzin gereinigt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren erhält man diesen Körper analysenrein, in Form von schmutzigweißen Nadeln, die vakuumtrocken zwischen 168 bis 171° unter Zersetzung schmelzen. Umkrystallisieren aus Wasser ändert den Schmelzpunkt nicht. Die Analysen der aus Benzin umkrystallisierten, vakuumtrockenen Substanz ergaben:

- I. 20.700 mg Substanz lieferten 15.220 mg CO₂ und 2.075 mg H₂O;
 II. 21.975 mg " " 16.380 mg CO₂ " 2.485 mg H₂O;
 III. 0.1323 g " " bei der Cariusbestimmung 0.2051 g AgBr.

Gef.: I. 20.050% C, 1.120% H; II. 20.330% C, 1.270% H; III. 65.970% Br.

Ber. für C₆H₃O₃Br₃: 19.840% C, 0.830% H; 66.090% Br.

Diese Analysenzahlen lehren, daß das Tribrompyrogallol vorliegt. Ein nach Hlasiwetz¹ Vorschrift dargestelltes, aus Benzin umkrystallisiertes Tribrompyrogallol zeigte den gleichen Schmelzpunkt 168 bis 171° unter Zersetzung. Der Mischschmelzpunkt beider Präparate lieferte keine Depression.

Darstellung des 5-Nitropyrogallols durch Entmethylierung des 5-Nitropyrogalloltrimethyläthers (VI).

5 g nach Will's² Angabe dargestellten Nitropyrogalloltrimethyläthers werden unter Erwärmung in 20 g Eisessig gelöst, mit Bromwasserstoffsäure (66%) bis zur beginnenden Fällung versetzt und in einem Einschliffkolben unter Rückflußkühlung erhitzt. Es werden noch 30 bis 35 cm³ Bromwasserstoff und Eisessig zugefügt. Nach 1³/₄-stündigem Kochen wird der Kolbeninhalt ins Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt ein fester, gelblicher Körper zurück, der beim Umkrystallisieren aus Wasser in grünlich-gelblichen Krystallen anschießt.

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0.216 g Substanz verloren bei 100°.—0.010 g H₂O.

Gef.: 4.630% H₂O.

Ber. für C₆H₅O₅N+¹/₂ Mol Krystallwasser: 50% H₂O.

Die Substanz enthält somit ein halbes Mol Krystallwasser.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben:

- I. 0.1420 g Substanz lieferten 0.2189 g CO₂ und 0.0392 g H₂O;
 II. 5.705 mg " " 0.427 cm³ N bei t=14° und B 706 mm über 500/iger Kalilauge;
 III. 4.970 mg Substanz lieferten 0.387 cm³ N bei t=19° und B. 716 mm über 500/iger Kalilauge.

Gef.: I. 42.040% C, 3.090% H; II. 8.270% N; III. 8.580% N.

Ber. für C₆H₅O₅N: 42.100% C, 2.950% H, 8.180% N.

¹ A. a. O.

² Berichte, 21, 607.

Der Schmelzpunkt der vakuumtrockenen Substanz ist 194 bis 196° (unkorr.) unter Zersetzung (Barth a. a. O. 205°).

Herr Dr. Hlawatsch teilt über die Krystallform des Nitropyrogallols mit:

Die mir zuerst übergebenen Krystalle waren braungelbe lange Prismen mit stumpfer domatischer Endung, später dargestelltes Material aus warmem (nicht kochendem) Wasser umkrystallisiert, gab dünne Nadeln, welche zumeist durch eine vorwaltende Schiefendfläche abgeschlossen waren. Die ersteren zeigten außerdem die Fläche b (010) ungefähr im Gleichgewichte mit den Prismen, während bei den letzteren das Pinakoid stark zurücktrat.

Die Auslöschung war innerhalb der Beobachtungsfehler parallel der Längsrichtung, Pleochroismus merklich, Strahlen senkrecht auf die Längsrichtung schwingend strohgelb, parallel derselben (α) gelblich weiß. Obwohl die Kopfflächen im allgemeinen schlecht ausgebildet waren, gestatteten die Prismen eine bessere Messung, in einem Falle waren die Reflexe so gut, daß durch den sehr spitzen Prismenwinkel die Brechungsexponenten nach der Prismenmethode gemessen werden konnten, und zwar war α für Na 1.4048, β (Halbierende des spitzen Prismenwinkels) 1.6499, die Substanz ist also wohl eine der stärkst doppelbrechenden, die bekannt sind. Dabei ist β sehr stark dispergiert, α schwach, für rot ergab sich α 1.3918, β 1.6380, für blau α 1.4189, β 1.7078. (Die vierte Stelle ist nicht mehr genau.) Für Na Licht und für rote Strahlen ist also $\beta - \alpha = 0.245$, für blau 0.289. Der Achsenwinkel (α ist spitze Bisektrix) scheint klein zu sein.

Die krystallographischen Messungen ergaben, wie gesagt, für die Kopfflächen keine guten Resultate, bei dem sehr stumpfen Domenwinkel blieb es ungewiß, ob zweierlei Domen oder einerlei, mit großen Schwankungen, vorhanden seien, die Rechnung wurde daher für beide Annahmen geführt.

Im ersteren Falle ist das Achsenverhältnis:

$a:b:c$ 0.39386:1:0.18003, $\beta = 96^\circ 55\frac{1}{2}'$, im zweiten 0.39365:1:0.16145, $\beta = 96^\circ 46'$.

Bst.	Symb.	Anz.	φ	ρ	φ	ρ
b	010	22	0 02	90 01	0 0	90 —
m	110	44	68 38.7	90 00.	68 38.7	90 —
o	001	10	91 02	7° 46	I. 90° — II. 90 —	6° 55 $\frac{1}{2}$ 6 46.2
q	011	17	28 16	11 19 7	34 00.6	12 15.2
I k	023	6	43 51.7	9 36	45 20.8	9 41.4
II q	011	23	32 00.5	10 46 7	36 19.5	11 19.9

I bedeutet die Zahlen für die erstere Annahme (zweierlei Domen), II diejenige für die zweite. Unter letzterer Annahme berechnen sich folgende Winkel zwischen den Flächen: $m:c = 83^\circ 41.9$, $m:q = 80^\circ 26\frac{1}{2}$, $m''':q = 92^\circ 54\frac{1}{2}$, während für k aus der ersten Annahme $m:k = 81.06$.

Die Substanz war schon von Barth dargestellt und von V. v. Lang¹ gemessen worden. Lang hat sie als rhombisch angesehen und gibt leider nicht mehr an als das Achsenverhältnis $a:b:c = 2.842:1:0.493$. Das würde einen Prismenwinkel $a:m = 70^\circ 37$ bedingen, der Domenwinkel wäre $001:011 = 9^\circ 50\frac{1}{2}$. Die neuen Messungen ergeben mit Sicherheit die Zugehörigkeit zum monoklinen Systeme; ob eine andere Modifikation vorliegt oder ob die schlechte Beschaffenheit der Krystalle,

¹ Sitzungsber. W. Akad., 1880, II, 82, 1038, Monatshefte für Chemie, 1, 882, Chem. Kryst., IV, 81.

vielleicht auch noch verbunden mit einem Druckfehler bei Lang ($a = 2,482$, false 2.842) daran Schuld ist, kann mangels jeder Beschreibung bei den Lang'schen Messungen nicht entschieden werden. Nimmt man die hier gewählte Aufstellung ($a < b$), so ergeben sich bei Annahme eines Druckfehlers $c = 0.19862$, $a = 0.4029$ gegen 0.17347 , beziehungsweise 0.35187 . Der Winkel $b : m$ würde dann $68.031\frac{1}{2}$, der Winkel $c : q$ $11^\circ 14.1$, was mit den neueren Messungen besser stimmt.

In Fig. 2 ist das perspektivische Bild der zuert dargestellten Krystalle, in Fig. 3 das Kopfbild der später erhaltenen wiedergegeben.

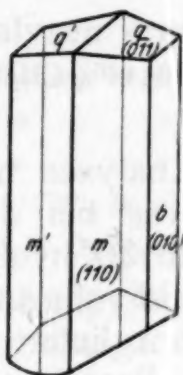


Fig. 2.

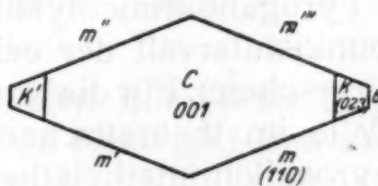


Fig. 3.

5-Nitropyrogallol.

4-Brompyrogalloltrimethyläther (VII).

Man mischt 6.5 g Chinolin, welche mit 10 cm^3 Eisessig verdünnt sind, mit einer Lösung von 5 g konzentrierter Schwefelsäure und 10 cm^3 Eisessig, kühlt in einer Kältemischung stark ab und läßt dazu in kleinen Anteilen eine Lösung von 2.7 cm^3 Brom in der gleichen Menge Eisessig zutropfen. Dieses gut gekühlte Gemisch, welches das Chinolin-Sulfat-Dibromid enthält, wird langsam in eine stark gekühlte Lösung von 8.4 g Pyrogalloltrimethyläther in 20 cm^3 Eisessig einfließen gelassen. Nachher gießt man in Wasser, wobei sich ein schweres Öl neben einer krystallinischen Substanz (Schmelzpunkt unscharf 105 bis 111°) ausscheidet. Die Abtrennung der Krystalle, welche in geringer Menge entstehen und vorläufig nicht untersucht worden sind, vom Öl wird in folgender Weise vorgenommen: Man gießt die über dem Öl befindliche, wässrige Lösung ab und verreibt das Öl, in welchem die Krystalle eingebettet sind, mit Eisessig, wobei der krystallinische Körper unlöslich zurückbleibt und durch Absaugen entfernt wird. Das Filtrat wird mit Wasser verdünnt, das wiederum ausgefallene Öl, wie auch die früher abgegossene, wässrige Flüssigkeit ausgeäthert; die vereinigten ätherischen Auszüge werden zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen. Der nach dem Verjagen des Äthers zurückgebliebene Rückstand wird über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Der Monobrompyrogalloltrimethyläther geht zwischen 260 bis 270° (unkorr.) über.

Im Destillierkolben bleibt meist bei der ersten Destillation eine kleine Menge des krystallisierten Nebenproduktes. Bei öfterer Fraktionierung erhält man den Monobrompyrogalloltrimethyläther als eine farblose, der Hauptmenge nach als zwischen 260 bis 266° übergehende Flüssigkeit.

Die Methoxylbestimmungen ergaben:

- I. 0·2095 g Substanz lieferten 0·6194 g AgJ;
 II. 0·1071 g > > 0·3208 g AgJ;
 III. 0·1877 g > > 0·5603 g AgJ.

Gef.: I. 39·060% CH_3O ; II. 39·570% CH_3O ; III. 39·440% CH_3O .

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Br}$: 37·650% CH_3O .

Auch hier ist offenbar — wie aus den Analysen hervorgeht — etwas Pyrogalloltrimethyläther beigemischt, was bei dem geringen Siedepunktsintervall der beiden Äther (ungefähr 30°) vollkommen erklärlich erscheint. Für die Nitrierung ist das Produkt vollständig geeignet.

Wie im theoretischen Teil bereits erwähnt, liefert dieser Monobrompyrogalloltrimethyläther bei der weiteren Bromierung in Tetrachlorkohlenstofflösung den 4,6-Dibrompyrogalloltrimethyläther (III).

4-Brom-5, 6-Dinitropyrogalloltrimethyläther (VIII).

In 15 cm^3 rauchender Salpetersäure werden 5 g Monobrompyrogalloltrimethyläther unter Eiskühlung langsam eingetragen. Das Gemisch wird einige Minuten stehen gelassen und dann in ein Becherglas auf zerkleinerte Eisstücke gegossen. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der nach dem Absaugen (Rohprodukt 5 g) und Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen, glänzenden, weißgelben Nadeln (rein 3·5 g) vom Schmelzpunkt 134 bis 135° ausfällt.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

- | | | |
|-------------------------------------|--|--|
| I. 0·2185 g Substanz lieferten 16·3 | cm^3 N bei $t = 18^\circ$ und B. 733 mm | } über
500 ₀ iger
Kalilauge |
| II. 0·1730 g > > | 12·7 cm^3 N > $t = 21^\circ$ > B. 741 mm | |
| III. 4·538 mg > > | 0·324 cm^3 N > $t = 15^\circ$ > B. 723 mm | |
| IV. 5·710 mg > > | 0·397 cm^3 N > $t = 15^\circ$ > B. 735 mm | |
| V. 0·1918 g > > | bei der Cariusbestimmung 0·1056 g AgBr; | |
| VI. 0·1947 g > > | > > Methoxylbestimmung 0·4122 g AgJ; | |
| VII. 0·2656 g > > | > > > 0·5607 g AgJ. | |

Gef.: I. 8·440% N; II. 8·310% N; III. 8·050% N; IV. 7·970% N; V. 23·430% Br;
 VI. 27·970% CH_3O ; VII. 27·890% CH_3O .

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_2\text{Br}$: 8·310% N; 23·740% Br; 27·600% CH_3O .

4, 5, 6-Tribrom-1, 3-Pyrogalloldimethyläther (IX).

10 g 1,3-Pyrogalloldimethyläther¹ werden in einer Porzellanschale mit überschüssigem Brom verrieben. Man nimmt 4 Mole,

¹ Den für die folgenden Versuche erforderlichen symmetrischen 1,3-Pyrogalloldimethyläther haben wir in Form eines schön krystallisierten Präparates vom Verein für chemische Industrie in Frankfurt am Main bezogen.

d. i. 12 cm^3 Brom. Es tritt sofort eine starke Bromwasserstoffentwicklung ein. Nachdem die Reaktion zu Ende ist, wird das überschüssige Brom auf dem Wasserbade verjagt und das feste Reaktionsprodukt aus Benzol unter Zusatz von sehr wenig Ligroin umkrystallisiert. Der Tribrompyrogalloldimethyläther fällt in prachtvollen, glänzenden, dicken Krystallen aus, welche nach dreimaligem Umkrystallisieren schneeweiß und analysenrein erhalten werden. Vakuumtrocken schmelzen sie bei 134° .

Die Analysen ergaben:

- I. 0.2031 g Substanz lieferten bei der Cariusbestimmung 0.2946 g AgBr;
 II. 0.2333 g „ „ „ „ Methoxylbestimmung 0.2887 g AgJ;
 III. 0.2019 g „ „ „ „ „ „ „ „ 0.2479 g AgJ.

Gef.: I. 61.720% Br; II. 16.350% CH_3O ; III. 16.220% CH_3O .

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Br}_3$: 61.350% Br; 15.870% CH_3O .

Der Tribrompyrogalloldimethyläther liefert mit 10 bis 15% iger Kali- oder Natronlauge schön krystallisierende Kali- und Natronsalze.

Herr Dr. Hlawatsch teilt über die Krystallform des Tribrompyrogalloldimethyläthers folgendes mit:

Wasserhelle dicke Tafeln oder etwas abgeplattete Säulen mit gerader Auslöschung und scheinbar disymmetrischer Begrenzung. Im konvergenten Lichte aber erwiesen sie sich als nach der Orthodomenzone gestreckte und nach einer Fläche derselben tafelförmige, monokline Krystalle, die optische Achsenebene liegt $\parallel b$, durch

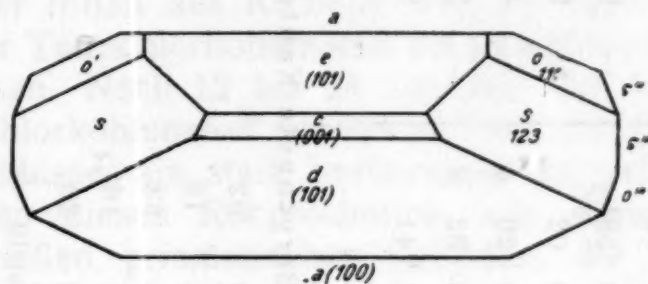


Fig. 4.

Tribrompyrogalloldimethyläther.

die Tafelfläche erblickt man ganz am Rande des Gesichtsfeldes eine optische Achse, durch eine der schmalen Abstumpfungen der Hauptorthodomen eine optische Achse und am Rande des Gesichtsfeldes eine Bisektrix (a'), die Doppelbrechung ist sehr stark. Aus der Normalendistanz dieser beiden berechnet sich ein Achsenwinkel von $2V = 48^\circ$, mittels Krystallrefraktometer wurde $\alpha = 1.652$ gefunden, die Grenze für β war bereits jenseits derjenigen der verwendeten Ba Quecksilberjodlösung, anscheinend aber nicht weit von diesem entfernt, so daß zur Berechnung des Achsenwinkels der für letztere gültige Brechungsexponent 1.638 gewählt wurde.

Für die Messung wurden die Krystalle nach der Orthodomenzone polar gestellt, die beiden größten Flächen derselben als 101, beziehungsweise $\bar{1}01$ aufgefaßt, die schmälere Abstumpfung aber als die Pinakoide, wodurch die Annäherung an rhombische Symmetrie zum Ausdruck kommt, die Endflächen erhielten dabei die Indices $o = (\bar{1}11)$, $s = (\bar{1}23)$ und, allerdings nur einmal beobachtet, $r(121)$. Dabei ist s häufig größer entwickelt als o , im Zonenverbande spielt es eine bedeutende Rolle.

Es wurde darum für die Berechnung der topischen Parameter eine zweite Aufstellung (II) gewählt, wobei die Haupttafel Fläche den Index (001), die zweite (100) wurde. Die Winkeltabelle, in welcher statt der Winkel φ und ρ die Hilfswinkel ξ_0 und $(90 - \gamma)$ erscheinen, ist aber für die erstere Aufstellung (I) berechnet.

Bst.	Symbol I. II.	Anz.	gemessen		berechnet		ξ_0	$90-\eta$
			ξ_0	$90-\eta$	φ	ρ		
<i>a</i>	100	15	89 57	90 —	90 —	90	90	90
<i>c</i>	001	13	4 09.	89 59	90 —	4 $123\frac{3}{4}$	4 $123\frac{3}{4}$	90 —
<i>d</i>	101	15	60 34 8	89 59	90	60 34·9	60 34·9	90
<i>e</i>	$\bar{1}01$	16	— 58 $241\frac{1}{2}$	89 $591\frac{1}{2}$	—	58 24.	58 24	90
<i>f</i>	$\bar{2}01$	1	— 26 59	90 02	90	26 14.	26 14.	90
<i>o</i>	$\bar{1}10$	14	— 58 24	50 20 4	—	66 $131\frac{1}{4}$	58 24.	50 $193\frac{3}{4}$
<i>s</i>	$\bar{2}21$	16	— 26 14 9	46 32 8	—	49 21	26 14.	46 34·1
<i>r</i>	021	1	60 45	32 41	29 15	74 35	60 35	32 44.

Berechnete Kantenwinkel.

$a':o$ $\bar{1}00:\bar{1}11$	49	02	$e:s$ $101:\bar{1}23$	51	12.
$a':s$ $\bar{1}00:\bar{1}23$	71	16	$s:s'$ $\bar{1}23:\bar{1}23$	87	52
$a:r$ $100:121$	61	53.	$s:d$ $\bar{1}23:101$	87	41.
$c:o$ $001:\bar{1}11$	69	$161\frac{1}{4}$	$s:e$ $\bar{1}23:\bar{1}01$	52	04
$o:o$ $\bar{1}11:\bar{1}11$	79	20.	$o:s$ $\bar{1}11:\bar{1}23$	24	12

In Fig. 4 ist ein Kopfbild der Krystalle dargestellt.

Achsenverhältnisse I: $a:b:c=0.93398:1:1.58326$, $p_0=1.69515$, $q_0=1.57896$, $\beta=1800-\mu=940\ 123\frac{3}{4}'$.

Achsenverhältnis II: $0.94896:1:0.88906$, $\beta=1180\ 591\frac{1}{2}'$, $\chi:\psi:\omega=5.8197:6.1379:5.4570$, $MV=170.515$, D (mit Schwebe-
methode bestimmt) 2.2928 .

Schüttelt man die verdünnte, alkalische Lösung des Tribrompyrogalloldimethyläthers mit Benzoylchlorid, so fällt nach kurzer Zeit ein weißer Niederschlag aus, der nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisiert in schönen weißen Nadeln, welche vakuumtrocken zwischen 130 bis 131° schmelzen, anschießt.

- I. 0·2684 g Substanz lieferten bei der Methoxylbestimmung 0·2492 g AgJ;
 II. 0·2814 g „ „ „ „ 0·2681 g AgJ.

Gef.: I. 12·270% CH_3O ; II. 12·590% CH_3O .

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}_3$: 12·530% CH_3O .

Methylierung des 4,5,6-Tribrom-1,3-Pyrogalloldimethyläthers (IX).

Der Tribrompyrogalloldimethyläther wird in einer Stöpselflasche in 5%iger Kalilauge gelöst und dann Dimethylsulfat in kleinen Anteilen unter häufigem Schütteln zugesetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Methylierungsprodukt aus, welches abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen wird. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den Tribrompyrogalloltrimethyläther in schönen, weißen, dicken Prismen vom Schmelzpunkt 73 bis 74°.

4, 5-Dibrompyrogallol-1, 3-Dimethyläther (I).

In einem Erlenmeyerkolben werden 10 g Pyrogalloldimethyläther in 10 g Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und dazu aus einem Tropftrichter 7 cm^3 Brom (2 Mole) in der gleichen Menge Tetrachlorkohlenstoff zutropfen gelassen. Bei rascherem Zufließen des Broms läuft man Gefahr, ein Öl, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden kann, zu erhalten. Es tritt sofort eine starke Bromwasserstoffentwicklung ein. Der Inhalt des Kolbens wird in eine Porzellanschale gegossen und der Tetrachlorkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten gelassen. Nach 12 bis 24 Stunden ist der Bromwasserstoff und Tetrachlorkohlenstoff verdampft und die Schale mit einer krystallinischen Masse, die stark verunreinigt ist, erfüllt. Nach viermaligem Umlösen dieses Rohproduktes aus Benzin erhält man denselben in weißen prismatischen Gebilden, die vakuumtrocken zwischen 75 bis 76° schmelzen.

Die Analysen ergaben:

- I. 0·2021 g Substanz lieferten bei der Cariusbestimmung 0·2418 g AgBr;
 II. 0·1987 g „ „ „ „ Methoxylbestimmung 0·3048 g AgJ;
 III. 0·2171 g „ „ „ „ 0·3341 g AgJ.

Gef.: I. 50·920% Br; II. 20·260% CH_3O ; III. 20·330% CH_3O .

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_3\text{Br}_2$: 51·230% Br, 19·880% CH_3O .

Der Dibrompyrogalloldimethyläther liefert ein in schönen, weißen Nadeln aus Alkohol krystallisierendes Benzoylderivat, welches vakuumtrocken zwischen 122 bis 123° schmilzt.

Die Methoxylbestimmungen ergaben:

- I. 0·2690 g Substanz lieferten 0·3064 g AgJ;
 II. 0·2744 g „ „ 0·3128 g AgJ.

Gef.: I. 15·050% CH_3O ; II. 15·060% CH_3O .

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}_2$: 14·910% CH_3O .

Darstellung des 4, 5-Dibrompyrogalloltrimethyläthers (II) durch Methylierung des 4, 5-Dibrompyrogalloldimethyläthers (I).

Löst man in einer Stöpselflasche 10 g Dibrompyrogalloldimethyläther in 10⁰/₀iger Kalilauge und setzt unter häufigem Schütteln Dimethylsulfat und Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion zu, so scheidet sich nach einiger Zeit ein schweres Öl aus. Das Gemisch wird noch etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Trocknen über Chlorcalcium wird das Öl abdestilliert. Der Dibrompyrogalloltrimethyläther geht über zwischen 308 bis 313° bei 748 mm Druck (unkorr.).

- I. 0·2155 g Substanz lieferten bei der Methoxylbestimmung 0·4617 g AgJ;
 II. 0·1883 g „ „ „ „ 0·4099 g AgJ.

Gef.: I. 28·31⁰/₀ CH₃O; II. 28·76⁰/₀ CH₃O.

Ber. für C₉H₁₀O₃Br₂: 28·53⁰/₀ CH₃O.

6-Nitro-4, 5-Dibrompyrogalloltrimethyläther (V).

5 g Dibrompyrogalloltrimethyläther (II) werden vorsichtig unter Kühlung in ein Gemisch von 10 cm³ rauchender Salpetersäure und 10 cm³ Eisessig eingetragen. Es entsteht eine Dunkelfärbung, welche unter starker Entwicklung von roten Dämpfen verschwindet. Die Lösung wird auf Eisstücke gegossen. Es fällt ein Öl aus, das nach einigem Stehen krystallinisch erstarrt. Der Niederschlag wird abgesaugt, aus Alkohol umkrystallisiert und so in der Form von dicken, weißgelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 84 bis 86° gewonnen.

Die Analysen ergaben:

I.	21·100 mg	Substanz	lieferten	22·500 mg	CO ₂	und	4·735 mg	H ₂ O;
II.	19·790 mg	„	„	21·320 mg	CO ₂	„	4·675 mg	H ₂ O;
III.	5·211 mg	„	„	5·63 mg	CO ₂	„	1·31 mg	H ₂ O;
IV.	4·061 mg	„	„	4·402 mg	CO ₂	„	1·08 mg	H ₂ O;
V.	6·850 mg	„	„	0·251 cm ³	N bei t = 27°	und B. 734 mm	} über 50 ⁰ / ₀ iger Kalilauge	
VI.	6·260 mg	„	„	0·238 cm ³	N „ t = 26°	„ B. 734 mm		
VII.	10·430 mg	„	„	0·387 cm ³	N „ t = 20°	„ B. 720 mm		
VIII.	9·900 mg	„	„	0·382 cm ³	N „ t = 20°	„ B. 720 mm		
IX.	6·774 mg	„	„	6·760 mg	AgBr.			

Gef.: I. 29·09⁰/₀ C, 2·51⁰/₀ H; II. 29·39⁰/₀ C, 2·64⁰/₀ H; III. 29·47⁰/₀ C, 2·81⁰/₀ H; IV. 29·56⁰/₀ C, 2·98⁰/₀ H; V. 4·03⁰/₀ N; VI. 4·19⁰/₀ N; VII. 4·09⁰/₀ N; VIII. 4·25⁰/₀ N; IX. 42·47⁰/₀ Br.

Ber. für C₉H₉O₅Br₂N: 29·14⁰/₀ C, 2·44⁰/₀ H; 3·77⁰/₀ N; 43·09⁰/₀ Br.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Über die Austauschbarkeit von Halogenatomen und von Nitrogruppen in einigen Nitrohalogenphenol-äthern

XIII. Mitteilung über Bromphenole¹

Von

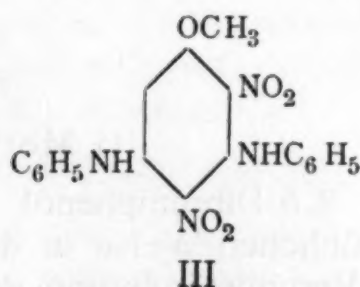
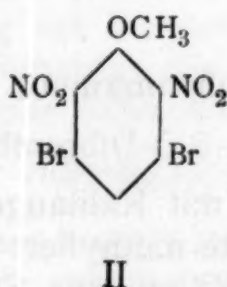
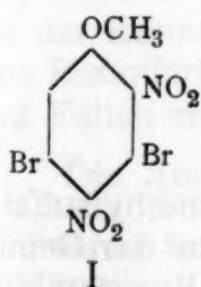
Moritz Kohn und Melanie Heller

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1925)

Das 3,5-Dibromphenol ist durch die in der III. Mitteilung von M. Kohn und A. Fink² beschriebene Darstellungsmethode, welche in der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf das Pentabromphenol besteht, ein leicht zugänglicher Körper geworden. Wir haben seinen Methyläther, das 3,5-Dibromanisol, durch Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat dargestellt. Die Nitrierung des 3,5-Dibromanisols durch ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure hat bereits Blanksma³ durchgeführt und dabei den Methyläther der 3,5-Dibrompikrinsäure erhalten. In der gleichen Weise ist Blanksma durch Nitrierung des 3,5-Dibromphenols zur 3,5-Dibrompikrinsäure gelangt.

Wenn man jedoch das 3,5-Dibromanisol in kalte rauchende Salpetersäure einträgt, so erfolgt sofort Lösung und man erhält beim Eingießen in Wasser eine Substanz vom F.P. 175°, deren vollständige Analyse lehrt, daß ein Dibromdinitroanisol vorliegt. Dasselbe kann das 3,5-Dibrom, 2,4-Dinitroanisol (I) oder das 3,5-Dibrom, 2,6-Dinitroanisol (II)



sein. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten ist von uns nicht getroffen worden, aber aus Analogiegründen halten wir die erste Formel für die viel wahrscheinlichere.

¹ XII. Mitteilung: M. Kohn und S. Grün, Brom- und Bromnitroäther des Pyrogallols.

² Monatshefte für Chemie 44, 183 (1923).

³ Recueil Travaux Chimiques 27, 30 (1908).

Blanksma bemerkt wohl in aller Kürze in seiner Abhandlung, daß bei der Nitrierung auch bisweilen ein Dinitrodibromanisol entsteht; doch finden wir über die Bedingungen der Darstellung, über die Eigenschaften, Schmelzpunkt, Analyse der Substanz usw. nichts erwähnt. Wir haben uns bald überzeugt, daß das Dibromdinitroanisol beim Kochen mit dem Gemisch von rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig unangegriffen bleibt. Eine Entmethylierung ist uns auf diesem Wege trotz anhaltenden Kochens nicht gelungen. Wir haben daher versucht, den Äther in das freie Phenol durch Entmethylierung mittels konzentrierter Schwefelsäure zu überführen. Es hat sich herausgestellt, daß der Äther auch der Schwefelsäure gegenüber sehr resistent ist; erst beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 180 bis 190° erfolgt die Abspaltung der Methoxylgruppe. Das freie Phenol, das 1-Oxy-3,5-Dibrom-2,4-Dinitrobenzol, kann durch Methylierung wieder leicht in seinen sehr beständigen Methyläther vom F. P. 175° übergeführt werden und liefert auch ein charakteristisches Benzoylderivat. Wir haben ferner beobachtet, daß der Äther bei der Einwirkung von Anilin beim Kochen rasch angegriffen wird. Man bekommt eine rote, prächtig krystallisierte Substanz, die völlig halogenfrei und in Alkalien unlöslich ist. Die Analysen stimmen in aller Schärfe auf die Zusammensetzung: $C_{19}H_{16}N_4O_5$. Es ist daher außer Zweifel, daß die Methoxylgruppe unversehrt geblieben ist, hingegen die beiden Bromatome durch Anilidoreste ausgetauscht worden sind. Es liegt demnach das 1-Methoxy-2,4-Dinitro-3,5-Dianilidobenzol (III) vor.

Darstellung des 3,5-Dibromphenols.

Diese Darstellung wird nach den Angaben von M. Kohn und A. Fink vorgenommen, nur kann rohes, bei 130° getrocknetes Pentabromphenol¹ verwendet werden. Es wurde dieselbe Ausbeute erzielt, wie sie M. Kohn und A. Fink angeben.

3,5-Dibromanisol.

(1-Methoxy-3,5-Dibrombenzol.)

3,5-Dibromphenol wird mit Kalilauge und Dimethylsulfat in der üblichen Weise in der Kälte methyliert und sodann das Gemisch zur Vervollständigung der Reaktion eine Stunde am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit muß nach beendigter Erhitzung stark alkalisch reagieren. Beim Abkühlen erstarrt das 3,5-Dibromanisol zu einer krystallinischen Masse, welche nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuum bei gewöhnlichem Druck zwischen 257 bis 261° (unkorr.) unzersetzt destilliert. Das Destillat erstarrt sofort krystallinisch.

¹ Nach Beobachtungen des Herrn G. Soltész.

andlung,
sol ent-
ng, über
y. nichts
troanisol
serstoff-
rung ist
elungen.
l durch
rführen.
felsäure
ntrierter
ethoxyl-
benzol,
ändigen
rt auch
oachtet,
n rasch
llisierte
st. Die
etzung:
gruppe
durch
h das

(1-Methoxy-2,4-Dinitro-3,5-Dibrombenzol.)

fat in
misch
kühler
nach
starrt
nach
Druck
stillat

at in
 misch
 kühler
 nach
 starrt
 nach
 Druck
 stillat

- Gef.: I. 23·860% C, 1·070% H; II. 7·840% N; III. 7·890% N; IV. 44·370% Br;
ber. für $C_7H_4Br_2N_2O_5$: 23·600% C, 1·120% H, 7·860% N, 44·940% Br.

(1-Oxy-2, 4-Dinitro-3, 5-Dibrombenzol.)

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

- Gef.: I. 21·200% C, 0·360% H; II. 21·220% C, 0·380% H; III. 8·020% N;
IV. 7·850% N;
ber. für $C_6H_2Br_2N_2O_5$: 21·050% C; 0·580% H; 8·180% N.

2 A. a. O.

durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure zum bisher unbekannten 2, 4, 6-Trichlor, 3, 5-Dinitrophenol (IV) führt. Die Darstellung des analog konstituierten Tribromdinitrophenols aus Tribromphenol haben M. Kohn und S. Straßmann in der IX. Mitteilung beschrieben.

2, 4, 6-Trichloranisol.

(1-Methoxy-2, 4, 6-Trichlorbenzol.)

10 g käufliches Trichlorphenol werden mit Dimethylsulfat und 15% Kalilauge methyliert und zur Vervollständigung der Reaktion das stark alkalische Gemisch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten fällt eine weiße krystallinische Masse aus, die nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuum bei 238 bis 240° (unkorr.) unzersetzt siedet. Das Destillat erstarrt sofort krystallinisch.

2, 4, 6-Trichlor-3, 5-Dinitroanisol.

(2, 4, 6-Trichlor-3, 5-Dinitro-1-Methoxybenzol.)

10 g 2, 4, 6-Trichloranisol werden in der Kälte in ein Gemisch von 200 cm³ rauchender Salpetersäure und 50 cm³ konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Die Lösung wird nach einstündigem Stehen auf Eisstücke gegossen. Nach dem Absaugen wird aus Alkohol umkrystallisiert. Körnige Krystalle vom F. P. 94 bis 95°.¹

0.1613 g Substanz lieferten 13 cm³ N bei 761 mm und 18° C. über 330% Kalilauge.

Gef.: 9.460% N;

ber. für C₇H₃N₂Cl₃O₅: 9.280% N.

2, 4, 6-Trichlor-3, 5-Dinitrophenol (IV).

(1-Oxy-2, 4, 6-Trichlor-3, 5-Dinitrobenzol.)

4 g 2, 4, 6-Trichlor-, 3, 5-Dinitroanisol werden mit 50 cm³ konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig in einem mit Steigrohr versehenen Kolben unter häufigem Schütteln auf 185° erhitzt. Die Erhitzung darf nicht so lange dauern, bis starkes Schäumen der Flüssigkeit und die Entwicklung brauner Dämpfe bemerkbar ist. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser ist die Substanz analysenrein. Weiße Krystalle von nadeligem Aussehen. F. P. 165 bis 167°.

I. 0.2076 g Substanz lieferten 0.1890 g CO₂ und 0.0128 g H₂O;

II. 0.2012 g " " 0.1851 g CO₂ " 0.0091 g H₂O;

III. 3.815 mg " " 0.353 cm³ N bei 720 mm und 21° C.
über 500% Kalilauge.

¹ Hugounenq, Ann. chim., [6], 20, 527 gibt 95 bis 96° an.

Gef.: I. 24·84% C, 0·69% H; II. 25·10% C, 0·50% H; III. 10·18% N;
ber. für $C_8HCl_3N_2O_5$: 25·04% C, 0·35% H, 9·74% N.

Dieses Phenol liefert ein goldgelbes Kalisalz und ein charakteristisches Pyridinsalz vom F. P. 139 bis 148°.

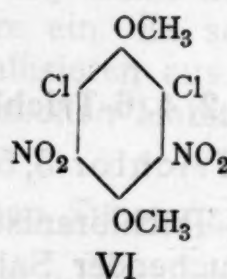
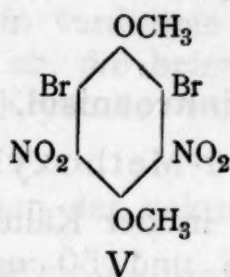
N-Bestimmung des Pyridinsalzes:

5·900 mg Substanz lieferten 0·610 cm³ N bei 721 mm und 26° C. über 50% Kalilauge.

Gef.: 11·20% N;

ber. für $C_{11}H_8Cl_3N_3O_5$: 11·46% N.

Das Phenol ist von M. Kohn und L. W. Guttman, wie in der VI. Mitteilung¹ berichtet worden ist, als Ausgangsmaterial zur Darstellung des 2,6-Dibrom-3,5-Dinitro-hydrochinondimethyläthers(V)



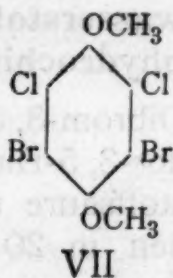
benützt worden. M. Kohn und R. Marberger haben, wie in der X. Mitteilung² dargelegt worden ist, einen ähnlichen Weg zur Darstellung des 2,6-Dichlor-3,5-Dinitro-hydrochinondimethyläther (VI) ausgearbeitet. Versuche zur Entmethylierung des 2,6-Dibrom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläthers durch Kochen mit dem Bromwasserstoffsäure-Eisessig-Gemisch sind bereits vor mehreren Jahren von M. Kohn und L. W. Guttman und später von M. Kohn und R. Marberger im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden. Dabei wurden stets reichliche Mengen von Brom abgespalten und aus dem mit Wasser verdünnten Reaktionsgemisch konnte man keine einheitliche Substanz isolieren. Bisweilen war die Bildung gelber, bisweilen lichtgelber, bisweilen auch von Gemischen gelber und weißer Krystalle beobachtet worden. Auch wir haben bei der Wiederholung dieser Entmethylierungen die gleichen Beobachtungen gemacht. Es ist uns aber schließlich doch gelungen, das Reaktionsgemisch nach der Entmethylierung in zweckmäßiger Weise aufzuarbeiten. Wir haben, nachdem wir den 2,6-Dibrom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläther mit Bromwasserstoff-Eisessig anhaltend unter Rückfluß gekocht hatten, durch Zusatz von konzentrierter wäßriger schwefliger Säure bis zur Entfärbung das abgespaltene Brom beseitigt und das beim darauffolgenden Verdünnen mit Wasser ausfallende, krystallinische Rohprodukt mit Kalilauge und Dimethylsulfat der Methylierung unterworfen. Man erhält so

¹ Vorgelegt in der Sitzung vom 3. Juli 1924.

² Vorgelegt in der Sitzung vom 11. Dezember 1924.

einen prächtig krystallisierten Methyläther vom F. P. 192°. Die Substanz ist stickstofffrei; sie wurde durch Analyse und Schmelzpunkt als der Tetrabromhydrochinondimethyläther erkannt. Auch der Mischschmelzpunkt mit einem von der Arbeit von M. Kohn und S. Grün¹ herrührenden, im hiesigen Laboratorium noch vorhandenen Präparat von Tetrabromhydrochinondimethyläther lieferte keine Depression. Die Entmethylierung des 2,6-Dibrom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläthers durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure-Eisessig ergibt demnach, wenn man das abgespaltene Brom mit schwefliger Säure beseitigt, das Tetrabromhydrochinon. Es erscheint jetzt auch erklärlich, warum bisweilen weiße, bisweilen gelbe Substanzen beobachtet worden sind; denn es ist längst bekannt, daß das Tetrabromhydrochinon bei der Einwirkung von Brom leicht Bromanil durch Oxydation bilden kann. Es ergibt sich also hier das interessante Resultat, daß bei der Entmethylierung des 2,6-Dibrom-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläthers mit Bromwasserstoffsäure-Eisessig gleichzeitig beide Nitrogruppen den Austausch gegen Brom erfahren haben.

Wir haben, nachdem wir in dieser Weise den Entmethylierungsvorgang des 2,6-Dibromdinitrohydrochinondimethyläthers völlig klargestellt hatten, nun auch den 2,6-Dichlor-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläther (VI) der Entmethylierung durch Kochen mit dem Bromwasserstoffsäure-Eisessig-Gemisch unterworfen. Auch hier erfolgt reichliche Abspaltung von Brom. Das Brom wurde ebenfalls durch Zusatz von starker, wäßriger schwefliger Säure beseitigt, das Gemisch in Wasser gegossen und die feste Substanz nach dem Absaugen mit Kalilauge und Dimethylsulfat methyliert. Es resultiert eine prächtig krystallisierte Substanz, deren Analyse lehrt, daß es der 2,6-Dichlor-3,5-Dibromhydrochinondimethyläther (VII)



ist. Bei der Entmethylierung ist auch in diesem Falle gleichzeitig Austausch beider Nitrogruppen gegen Brom erfolgt.

Wir haben es jedoch nicht für überflüssig gehalten, diese Beobachtung auch auf einem anderen Wege zu bestätigen. Wir haben den von M. Kohn und R. Marberger beschriebenen 2,6-Dichlorhydrochinondimethyläther nach den Angaben der X. Mitteilung dargestellt und der direkten Bromierung durch Übergießen mit Brom unterworfen. Das Präparat, welches auf diesem Wege gewonnen wird, kann durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Analyse

¹ Siehe XI. Mitteilung.

als der 2, 6-Dichlor-3, 5-Dibromhydrochinondimethyläther erkannt werden.

Einwirkung eines sied. Bromwasserstoffsäure-Eisessig-Gemisches auf den 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther (V).

5 g der Substanz¹ werden in 20 cm³ siedenden Eisessigs gelöst und das Gemisch unter Zusatz von rauchender Bromwasserstoffsäure im Einschlißkolben am Rückflußkühler eine Stunde im lebhaften Sieden erhalten. Während des Kochens wird neuerlich Bromwasserstoffsäure und Eisessig zugegeben. Es scheidet sich eine feste Substanz aus und der Kühler füllt sich mit Bromdämpfen. Zur warmen Flüssigkeit wird starke, wäßrige schweflige Säure bis zur Entfärbung zugegeben, dann in Wasser gegossen und der Niederschlag mit Wasser nachgewaschen. Die Substanz wird mit Kalilauge und Dimethylsulfat am Rückflußkühler erhitzt, das Gemisch mit Wasser verdünnt, das rohe Methylierungsprodukt abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom F. P. 192 bis 194°.

0.200 g Substanz lieferten 0.1568 g CO₂ und 0.0250 g H₂O.

Gef.: 21.39% C, 1.40% H;

ber. für C₈H₆Br₄O₂: 21.15% C, 1.32% H.

Die Zusammensetzung stimmt demnach auf den Tetrabromhydrochinondimethyläther. Auch der Schmelzpunkt und die Eigenschaften sind die gleichen, wie die des Tetrabromhydrochinondimethyläthers, den M. Kohn und S. Grün² im hiesigen Laboratorium dargestellt hatten. Ein Mischschmelzpunkt beider Präparate lieferte keine Depression.

Einwirkung von sied. Bromwasserstoffsäure-Eisessig-Gemisch auf 2, 6-Dichlor-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther (VI).

Ähnlich wie den 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther haben wir den 2, 6-Dichlor-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig behandelt.

5 g der Substanz werden in 20 cm³ Eisessig gelöst und im Einschlißkolben unter Zusatz von rauchender Bromwasserstoffsäure erhitzt. Während des Kochens wird noch rauchende Bromwasserstoffsäure und Eisessig zugegeben. Nach halbstündigem Erhitzen fällt bei gleichzeitiger Bromausscheidung die feste Substanz aus. Die kochende Flüssigkeit wird mit starker wäßriger schwefliger Säure bis zur Entfärbung versetzt, in Wasser gegossen, der feste Körper abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Das Entmethylierungsprodukt wird mit Kalilauge und Dimethylsulfat am Rückflußkühler erhitzt. Bald darauf scheidet sich der Methyläther

¹ Dargestellt nach M. Kohn und L. W. Guttman a. a. O.

² Siehe XI. Mitteilung über Bromphenole.

aus, der aus Eisessig umkrystallisiert, weiße Nadeln vom F. P. 170 bis 172° liefert.

0·2014 g Substanz lieferten 0·1950 g CO₂ und 0·0322 g H₂O.

Gef.: 26·41% C, 1·78% H;

ber. für C₈H₆Cl₂Br₂O₂: 26·30% C, 1·64% H.

Der gleiche 2,6-Dichlor-3,5-Dibromhydrochinondimethyläther kann auch durch Bromierung des 2,6-Dichlorhydrochinondimethyläthers dargestellt werden.

2 g 2,6-Dichlorhydrochinondimethyläther¹ werden mit 1·5 bis 2 cm³ Brom (1 Mol Substanz auf 2 Mole Brom) übergossen. Das überschüssige Brom wird auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße seideglänzende Nadeln vom F. P. 170°.

0·2100 g Substanz lieferten 0·2038 g CO₂ und 0·0342 g H₂O.

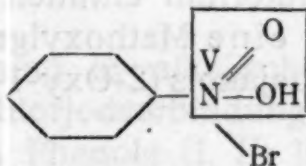
Gef.: 26·47% C, 1·82% H;

ber. für C₈H₆Br₂Cl₂O₂: 26·30% C, 1·64% H.

Der Mischschmelzpunkt mit dem ausgehend vom 2,6-Dichlor-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläther gewonnenen Präparat lieferte keine Depression.

Der 2,6-Dichlorhydrochinondimethyläther destilliert, wie wir mitteilen können, völlig unzersetzt bei 258 bis 259° (unkorr.) bei 756 mm. Das Destillat erstarrt sofort in der Vorlage zu einer Krystallmasse vom F. P. 34 bis 35°.

Über den Reaktionsmechanismus des Austausches der Nitrogruppen gegen Brom lassen sich vorläufig nur Vermutungen äußern. Es könnte auch im Bereiche der Möglichkeit liegen, daß der Bromwasserstoff zuerst an die Nitrogruppen eine Anlagerung erfahren hat und das hypothetische Additionsprodukt (VIII) unter Abspaltung von salpetriger Säure zerfällt, während das Bromatom an den aromatischen Kern wandert.



VIII

Die salpetrige Säure könnte beim Kochen mit der Bromwasserstoff-Eisessig-Mischung unter Brom-Abspaltung zerfallen.

Zwei Fälle der Austauschbarkeit einer Nitrogruppe gegen Brom sind im hiesigen Laboratorium von M. Kohn und S. Grün bereits früher aufgefunden und in der XI. und XII. Mitteilung beschrieben worden. M. Kohn und S. Grün² haben den Nitrohydro-

¹ Dargestellt nach M. Kohn und R. Marberger.

² In der XI. Mitteilung über Bromphenole.

chinondimethyläther der Einwirkung von überschüssigem Brom unterworfen und dabei die Bildung des Tetrabromhydrochinondimethyläthers durch vollständige Bromierung bei gleichzeitigem Austausch einer Nitrogruppe gegen Brom festgestellt. Aus einer gründlichen Untersuchung H. Kaufmann's¹ geht übrigens hervor, daß der Nitrohydrochinondimethyläther der Einwirkung der verschiedenen Agentien gegenüber sich äußerst beständig verhält. Beim Kochen mit Bromwasserstoff-Eisessig wird jedoch der Nitrohydrochinondimethyläther, wie wir uns im hiesigen Laboratorium überzeugt haben, ohne Schwierigkeiten zum Nitrohydrochinon entmethyliert. M. Kohn und S. Grün haben auch den 5-Nitro-4, 6-Dibrompyrogallol-trimethyläther durch Einwirkung des Bromwasserstoffsäure-Eisessig-Gemisches zu entmethylieren versucht und dabei statt des zu erwartenden Nitrodibrompyrogallols durch Austausch der Nitrogruppe gegen Brom das Tribrompyrogallol erhalten. Hier reicht also bloß eine in dem zu entmethylierenden Körper vorhandene Nitrogruppe vollkommen aus, um aus dem Bromwasserstoff-Eisessig-Gemisch Brom abzuspalten. Zum Zwecke der Deutung des Austausches der Nitrogruppen gegen Brom ist von M. Kohn und S. Grün² zuerst eine Reduktion zu den Aminoverbindungen angenommen worden. Ob diese Auffassung oder die im Vorangehenden entwickelte, welche die Addition von Bromwasserstoff an die Nitrogruppe im Sinne von VIII annimmt, richtig ist, müßten spätere Untersuchungen lehren.

Man könnte vermuten, daß mit der Zunahme der Zahl der Nitrogruppen im Molekül die Tendenz zur Abscheidung von Brom beim Kochen mit dem Bromwasserstoff-Eisessig-Gemisch zunimmt. Daß dies nicht der Fall ist, beweisen die Beobachtungen von M. Kohn und G. Löff.³

M. Kohn und G. Löff konnten zeigen, daß der Styphninsäure-dimethyläther mit Bromwasserstoff-Eisessig glatt zur Styphninsäure verseift wird, ohne daß Brom abgespalten wird. Auch beim Kochen des Trinitroveratrols (1, 2-Dimethoxy-3, 4, 5-Trinitrobenzols) mit Bromwasserstoff-Eisessig wird, wie ebenfalls durch M. Kohn und G. Löff im hiesigen Laboratorium ermittelt worden ist, kein Brom abgespalten, während nur eine Methoxylgruppe entmethyliert wird, unter Bildung des Trinitroguajakols (2-Oxy-1-Methoxy-3, 4, 5-Trinitrobenzols).

¹ Berliner Berichte, 1906, p. 4239.

² In der XII. Mitteilung über Bromphenole.

³ Über den Styphninsäuremonomethyläther und über ein neues Trinitroguajakol, das 2-Oxy-1-Methoxy-3, 4, 5-Trinitrobenzol, vorgelegt in der Sitzung vom 13. November 1924.

Neue Beobachtungen über Halogenphenole

XIV. Mitteilung über Bromphenole¹

Von

Moritz Kohn und Arthur Rosenfeld

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1925)

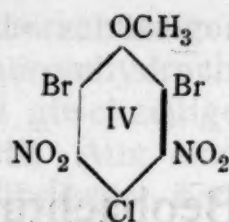
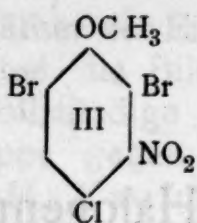
In den vorangegangenen Abhandlungen sind die Ergebnisse der Untersuchungen über verschiedene Bromierungsprodukte des Phenols mitgeteilt worden. In den folgenden Blättern berichten wir zunächst über die Bromierung und die Jodierung des *p*-Chlorphenols.

Die Bromierung des *p*-Chlorphenols zum 2,6-Dibrom-4-chlorphenol (I) in wässriger Lösung verläuft normal, wenn die berechneten Mengen Brom (zwei Mole) in Form einer Brombromkaliumlösung zur Wirkung gebracht

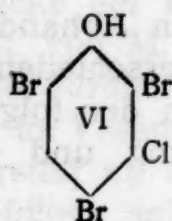
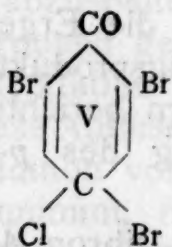


werden. Bei der Jodierung in alkalischer Lösung erhält man glatt die entsprechende Chlorjodverbindung, das *o,o*-Dijod-*p*-chlorphenol (II). Die beiden Phenole (I, II) liefern bei der Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat in guter Ausbeute die zugehörigen Anisole. Das Dibrom-*p*-chloranisole gibt bei der Nitrierung je nach den Bedingungen, unter denen gearbeitet wird, Dibrom-*p*-chlormono-(III)-, beziehungsweise Dibrom-*p*-chlordinitroanisole (IV). Die Entmethylierung des letzteren durch Kochen mit einem Bromwasserstoffsäure-Eisessiggemisch führt zum 2,6-Dibrom-4-chlor-3,5-dinitrophenol.

¹ XIII. Mitteilung: M. Kohn und M. Heller, Über die Austauschbarkeit von Halogenatomen und von Nitrogruppen in einigen Nitrohalogenphenoläthern.



Um die Einführung eines dritten Bromatoms in das *p*-Chlorphenol vorzunehmen, mußten wir es in eine dem Tribromphenolbrom analoge Verbindung, das Dibrom-*p*-chlorphenolbrom (V), überzuführen und das letztere mit konzentrierter Schwefelsäure in das entsprechende Tribromchlorphenol umzulagern versuchen. Dies schien uns deshalb besonders interessant, weil wir erwarten konnten, dadurch die Frage zu entscheiden, ob bei der Umlagerung eines solchen Ketobromids (V) von den an das zur Carbonylgruppe *p*-ständige C-Atom gebundenen beiden Halogenatomen das Chloratom oder das Bromatom die *m*-Stellung aufsuchen, ob also das



1-Oxy-2, 4, 6-tribrom-3-chlorbenzol (VI) oder das 1-Oxy-2, 3, 6-tribrom-4-chlorbenzol (VII) entstehen wird. Ebenso interessant erschien es uns, festzustellen, welches dieser beiden Halogenatome bei der Reduktion des Ketobromids (V) in der *p*-Stellung verbleibt und welches austritt. Denn wenn auch aus den Untersuchungen von M. Kohn und N. L. Müller¹, die festgestellt haben, daß Trichlorphenol im Gegensatz zum Tribromphenol bei der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid unverändert bleibt, hervorgeht, daß das Chloratom weniger beweglich ist als das Bromatom, so war es doch keineswegs sicher, wie sich das Chloratom hier verhalten wird, zumal beide zur Carbonylgruppe *p*-ständigen Halogenatome ganz in der gleichen Weise im Ringe gebunden sind.

Bezüglich der Darstellung eines derartigen Ketobromids (V) haben wir, mit Rücksicht darauf, daß sich einfaches Phenol nach der Vorschrift von Benedikt² mit überschüssigem Bromwasser leicht und rasch unter Aufnahme von vier Bromatomen in das Tribromphenolbrom umwandelt, gehofft, daß diese Reaktion auch beim *p*-Chlorphenol ebenso verlaufen wird. In der Folge hat sich aber diese Annahme als trügerisch erwiesen. Denn zuerst hat die Behandlung mit überschüssigem Bromwasser, wie auch die von

¹ Monatshefte 1909, 407.

² Ann. 199, 128.

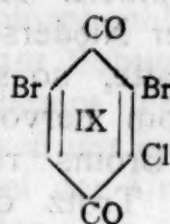
Herrn S. Sussmann¹ im hiesigen Laboratorium ausgearbeitete, verbesserte Methode zur Darstellung von Tribromphenolbrom, bei der eine starke, wässrige Brombromkaliumlösung zur Anwendung gelangt, die Umwandlung des *p*-Chlorphenols in das gesuchte Ketobromid, das Dibrom-*p*-chlorphenolbrom (V), nicht herbeiführen können. Wir waren also zur Anschauung genötigt, daß das *p*-ständige Chloratom die Aufnahme eines dritten Bromatoms in das Molekül irgendwie verhindert. Es fiel wohl bei jedem Versuche ein anscheinend gelber Niederschlag aus; brachte man aber etwas davon auf eine Tonplatte, so sah man, daß die gelbe Farbe nur durch anhaftendes Brom hervorgerufen wurde und daß nach dem Verdampfen des Broms rein weißes Dibrom-*p*-chlorphenol zurückgeblieben war. Trotz dieser entmutigenden Erscheinungen später ausgeführte Versuchsreihen haben aber schließlich ergeben, daß ein drittes Bromatom unter Bildung des erwarteten Dibromchlorphenolbroms (V) doch fixiert wird, wenn man eine Brombromkaliumlösung auf das in viel Wasser gelöste Chlorphenol mehrere Tage hindurch einwirken läßt. Eine nach diesem Zeitpunkte auf eine Tonplatte gebrachte Probe bleibt auch nach dem völligen Verdunsten des anhaftenden Broms satt gelb. Es vollzieht sich also die Aufnahme des dritten Bromatoms, für die wir, weil sie zum Ketobromid führt, der Abkürzung halber die Bezeichnung »Ketobromierung« vorschlagen möchten, beim *p*-Chlorphenol weit langsamer als beim gewöhnlichen Phenol. Daß diese Verzögerung aber nicht bei allen Chlorphenolen eintreten muß, wird in einer später mitzuteilenden Arbeit aus dem hiesigen Laboratorium gezeigt werden.

Bei der Reduktion des Ketobromids mit schwefliger Säure in alkoholischer Lösung wurde das Dibrom-*p*-chlorphenol (I) erhalten. Es ist somit das zur Carbonylgruppe *p*-ständige Bromatom ausgetreten, während das in der gleichen Weise gebundene Chloratom in der *p*-Stellung verblieben ist. Das entstandene Dibrom-*p*-chlorphenol wurde durch die Bestimmung des Schmelzpunktes, ferner durch die Methylierung und die Destillation des erhaltenen Anisols einwandfrei identifiziert.

Die Umlagerung des neuen Ketobromids (V) zum Tribromchlorphenol (VI oder VII) durch Umschmelzen unter konzentrierter Schwefelsäure ließ sich verhältnismäßig leicht bewerkstelligen. Zur Entscheidung der Frage, ob sich in dem neuen Tribromchlorphenol das Chloratom oder das Bromatom in der *p*-Stellung befindet, haben wir eine ältere, noch nicht veröffentlichte Beobachtung des Herrn S. Sussmann aus dem hiesigen Laboratorium mit bestem Erfolge benutzen können. Herr S. Sussmann hat nämlich gezeigt, daß Tetrabromphenol beim Auflösen in rauchender Salpetersäure das Tribromchinon (VIII) liefert, eine Substanz, welche viel früher

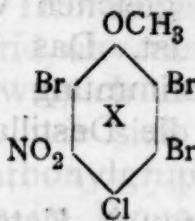
¹ Wird in einer späteren Mitteilung beschrieben werden.

Sarauw¹ durch Oxydation des Tribromhydrochinons mit Eisenchlorid gewonnen hatte. Es wird somit bei dieser Oxydation das zur Hydroxylgruppe *p*-ständige Bromatom unter dem Einflusse der Salpetersäure eliminiert. In unserem Falle (VI oder VII) war bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das neue Tribromchlorphenol die Entstehung des 2,6-Dibrom-3-chlorchinons (IX) oder des Tribromchinons (VIII) zu erwarten.



Das von uns erhaltene Chinon ist jedoch chlorfrei und wurde durch die Schmelzpunktbestimmung und die Analysen als das Tribromchinon erkannt. Dadurch ist der einwandfreie Beweis erbracht, daß sich bei der Umlagerung des Chlorketobromids (V) in das isomere Tribromchlorphenol das Bromatom in die *m*-Stellung verschiebt, während das Chloratom in der *p*-Stellung bleibt, sich also auch hier als nicht so beweglich wie das Bromatom erweist. Daraus geht somit hervor, daß das neue Tribromchlorphenol das 1-Oxy-2,3,6-tribrom-4-chlorbenzol (VII) sein muß.

Zur genauen Charakterisierung dieses Tribrom-*p*-chlorphenols haben wir auch einige seiner Derivate dargestellt. So erhielten wir bei der Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat in guter Ausbeute das schön krystallisierende Tribrom-*p*-chloranisol, welches beim Auflösen in rauchender Salpetersäure glatt das Tribrom-*p*-chlor-nitroanisol (X) liefert. Bei der



Entmethylierung dieser Substanz entsteht das Tribrom-*p*-chlor-*m*-nitrophenol.

Da sich das *p*-Chlorphenol als so leicht jodierbar erwiesen hat, haben wir auch die Jodierung des 3,5-Dibromphenols² untersucht. Insbesondere schien es uns wichtig, zu ermitteln, wie viele

¹ Ann. 209, 116.

² M. Kohn und A. Fink, Mon. 44, 171 f. (1923).

Jodatome hier überhaupt eintreten können. Die Analysen des durch Einwirkung von drei Molen Jod in alkalischer Lösung auf das 3,5-Dibromphenol erhaltenen Körpers haben gelehrt, daß drei Jodatome aufgenommen wurden. Man erhält das 3,5-Dibrom-2,4,6-trijodphenol (XI).



Vor langer Zeit hat Lautemann¹ durch Kochen von Trijodphenol mit Sodalösung einen schön roten, jedoch amorphen Körper erhalten. Nun hat vor kurzem Vortmann² dieses Lautemann'sche Rot durch Kochen von Trijodphenol mit Kaliumpersulfat und Soda neuerlich dargestellt und untersucht. Er hält es in Übereinstimmung mit anderen Chemikern für ein Tetrajoddiphenochinon und nimmt an, daß dieses durch Verkettung zweier Moleküle Trijodphenol durch Oxydation und gleichzeitigen Austritt der zur Hydroxylgruppe *p*-ständigen Jodatome entstanden ist. Unsere Versuche, aus den von uns neu dargestellten Jodphenolen, dem Dijod-*p*-chlorphenol (II) und dem Trijoddibromphenol (XI), nach den Angaben von Vortmann dem Lautemann'schen Rot analoge Substanzen darzustellen, lieferten unter Jodaustritt wohl amorphe, jedoch nicht rote, sondern grauviolette Körper. Die Annahme Vortmanns, daß Lautemann'sches Rot durch Verkettung zweier Trijodphenolmoleküle unter Austritt *p*-ständigen Jods entsteht, wird durch unsere Beobachtungen wohl nicht widerlegt. Aber seine Interpretation wird mit Rücksicht darauf, daß es sich beim *o,o*-Dijod-*p*-chlorphenol nur um den Austritt *o*-ständigen Jods handeln kann, jedenfalls dahin erweitert werden müssen, daß auch *o*-ständiges Jod sich an der Bildung derartiger Substanzen beteiligen kann.

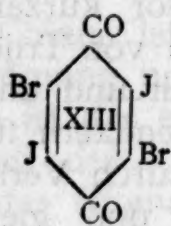
Wir versuchten nun, das Trijoddibromphenol (XI) auf andere Weise zu oxydieren. Wir ließen auf dasselbe rauchende Salpetersäure einwirken und erhielten in guter Ausbeute eine Substanz, die in der Anhäufung rotgelb aussieht, sich aber unter dem Mikroskop als aus goldgelben, rhombischen Blättchen bestehend erwiesen hat. Die Analysen dieses Oxydationsproduktes lassen keinen Zweifel, daß es sich hier um Dibromdijodchinon handelt. Aus der Bildungsweise geht hervor, daß das *m,m*-Dibrom-*m,m*-dijodchinon (3,5-Dibrom-2,6-dijodchinon, XII) vorliegen muß. Bekanntlich stößt die Darstellung von Jodchinonen im allgemeinen auf große Schwierig-

¹ Ann. 120, 307.

² Ber. 56, 236 und 241.

keiten¹, so daß die Zahl der bisher in der Literatur beschriebenen Repräsentanten dieser Reihe sehr spärlich ist, während anderseits einige Chlorchinone, Bromchinone und Chlorbromchinone dargestellt und genau beschrieben worden sind.

Torrey und Hunter², die angeben, ein Dibromdijodchinon erhalten zu haben, machen über seine Struktur keinerlei Mitteilungen. Die genannten Autoren haben nämlich bei dem Versuch, aus Bromanil durch Behandlung mit Jodkalium Jodanil zu gewinnen, neben Jodanil in der Hauptsache Dibromdijodchinon und Bromtrijodchinon erhalten. Es ist klar, daß sie bei dieser Darstellungsweise, ganz abgesehen von der Schwierigkeit der Trennung der verschiedenen hierbei entstehenden Chinone, nicht angeben konnten, welches der drei theoretisch möglichen, isomeren Dibromdijod-



chinone (XII, XIII, XIV) sie unter den Händen hatten.

o, *o*-Dibrom-*p*-chlorphenol (1-Oxy-2, 6-dibrom-4-chlorbenzol, I).

20 g *p*-Chlorphenol (Kahlbaum oder Schuchardt) werden mit 400 cm³ Wasser in einer Stöpselflasche geschüttelt, bis sie eine gleichmäßige Suspension bilden. Hierauf werden 45 g Kaliumbromid in 130 cm³ Wasser gelöst, 16 cm³ Brom (zwei Mole) zugefügt und solange umgeschwenkt, bis sich alles Brom gelöst hat. Die so bereitete Brombromkaliumlösung fügt man unter Umschütteln in mehreren Anteilen zur Chlorphenollösung und schüttelt, bis alles Brom verbraucht ist. Der hierbei entstandene weiße, voluminöse Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält lange, dünne Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 90° (korr.).

1. 4·152 mg Substanz lieferten 3·84 mg CO₂ und 0·44 mg H₂O.

2. 4·142 mg „ „ 2·824 mg Halogen (Cl+Br).

Gefunden: 1. 25·22% C; 1·19% H.

2. 68·18% Cl+Br.

Berechnet für C₆H₃OClBr₂: 25·13% C; 1·05% H; 68·24% Cl+Br.

¹ Vgl. z. B. S. Levy und G. Schulz, Ann. 210, 133 (1881).

² Am. Soc. 34, 702 (1912); Zentr. 1912, II, 110.

***o, o*-Dibrom-*p*-chloranisol (1-Methoxy-2, 6-dibrom-4-chlorbenzol).**

Das rohe Dibrom-*p*-chlorphenol wird in alkalischer Lösung durch Schütteln mit überschüssigem Dimethylsulfat in der üblichen Weise methyliert. Schon nach wenigen Minuten fällt der Methyläther krystallinisch aus. Man bringt das Gemisch in einen weithalsigen Kolben und erwärmt zur Vervollständigung der Reaktion unter Rückflußkühlung eine Stunde auf dem Wasserbade, wobei zu beachten ist, daß die überstehende Flüssigkeit alkalisch reagiert. Nach dem Erkalten wird das unterdessen erstarrte Anisol abgesaugt, mit Wasser in der Reibschale verrieben, gut nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure scharf getrocknet. Dann unterwirft man es aus einem Fraktionierkölbchen mit tief angesetztem Rohr der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Die Substanz geht bei 749 mm nahezu ohne Vorlauf zwischen 265 und 270° (unkorr.) unzersetzt über und erstarrt in der Vorlage zu einem schneeweißen Krystallkuchen. Aus Alkohol umkrystallisiert, liefert das Anisol weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 74°.

0·1323 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·1000 g AgJ.

Gefunden: 9·99% OCH₃.

Berechnet für: C₇H₅OClBr₂: 10·32% OCH₃.

***o, o*-Dibrom-*p*-chlor-*m*-nitroanisol (III).**

6 g destillierten Dibrom-*p*-chloranisols werden bei gewöhnlicher Temperatur in 50 cm³ rauchende Salpetersäure eingetragen und bis zur völligen Lösung umgeschüttelt. Die rot gefärbte Lösung wird unter Umrühren in mehreren Anteilen in einen halben Liter kalten Wassers gegossen, der entstandene flockige Niederschlag abgesaugt, mit etwas Wasser nachgewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Man erhält weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 58°. Die Analysen ergaben:

1. 10·350 mg Substanz lieferten 0·405 cm³ N bei 720 mm und 19°.

2. 0·2654 g „ „ nach Zeisel 0·1761 g AgJ.

Gefunden: 4·33% N; 8·77% OCH₃.

Berechnet für C₇H₄O₃NClBr₂: 4·05% N; 8·97% OCH₃.

***o, o*-Dibrom-*p*-chlordinitroanisol (IV).**

13 g destillierten Dibrom-*p*-chloranisols werden in mehreren Anteilen bei gewöhnlicher Temperatur in 130 cm³ rauchender Salpetersäure, die sich in einem 500 cm³ fassenden, weithalsigen Kolben befindet, unter Umschütteln eingetragen. Nach kurzer Zeit hat sich alles mit hellroter Farbe klar gelöst. Sollte sich das Ge-

misch erwärmen, so kühlt man durch Einstellen des Reaktionsgefäßes in kaltes Wasser. Nun trägt man unter Kühlung 70 bis 80 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure in Anteilen von je zirka 20 cm^3 in die Lösung ein. Vor dem jeweiligen Zufügen eines weiteren Anteiles muß sich das Gemisch auf Zimmertemperatur abgekühlt haben. Nach dem Eintragen von zirka 60 cm^3 Schwefelsäure trübt sich die Lösung und es beginnen sich feine Krystalle auszuscheiden. Man fügt den Rest der Schwefelsäure hinzu, schüttelt um und läßt das Gemisch fünf Minuten stehen, dann gießt man unter ständigem Umrühren in mehreren Anteilen in einen Liter kalten Wassers, in dem sich Eisstücke befinden. Man läßt absitzen, saugt ab und wäscht mit wenig Wasser nach. Aus Alkohol krystallisiert das Dinitroanisol in feinen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 146° (korr.).

1. 4·095 mg Substanz lieferten 0·247 cm^3 N bei 730 mm und 19°.

2. 0·2568 g „ „ nach Zeisel 0·1597 g AgJ.

Gefunden: 1. 6·77% N.

2. 8·22% OCH_3 .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_2\text{ClBr}_2$: 7·17% N; 7·94% OCH_3 .

o, o-Dibrom-*p*-chlordinitrophenol.

5 g reinen, trockenen Dibrom-*p*-chlordinitroanisols werden in einem 100 cm^3 fassenden Kölbchen mit eingeschliffenem Rückflußkühler in 20 cm^3 Eisessig unter Erwärmen gelöst und dann durch den Kühler, dessen Schliff man vorteilhaft mit sirupöser Phosphorsäure dichtet, 5 cm^3 rauchende (66%ige) Bromwasserstoffsäure zugefügt. Man kocht auf dem Drahtnetz 1¼ Stunden, während welcher Zeit noch zweimal je 5 cm^3 Bromwasserstoffsäure hinzugefügt werden. Dann gießt man das Reaktionsgemisch in 300 bis 400 cm^3 Wasser, saugt ab, löst, eventuell unter Erwärmen, in verdünnter Kalilauge, gießt durch ein Faltenfilter, säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an, saugt ab, wäscht mit wenig Wasser nach und krystallisiert aus sehr verdünntem Alkohol um. Schmelzpunkt 191° (korr.). Die Substanz liefert, mit Kalilauge übergossen, ein gelbes Kaliumsalz.

1. 4·329 mg Substanz lieferten 3·100 mg CO_2 und 0·19 mg H_2O .

2. 8·510 mg „ „ 0·605 cm^3 N bei 718 mm und 15°.

3. 4·120 mg „ „ 0·270 cm^3 N bei 733 mm und 19°.

Gefunden: 1. 19·53% C; 0·49% H.

2. 7·96% N.

3. 7·39% N.

Berechnet für $\text{C}_6\text{HO}_5\text{N}_2\text{ClBr}_2$: 19·12% C; 0·27% H; 7·44% N.

Ketobromierung des *p*-Chlorphenols (Darstellung des Tribromchlorcyklohexadienons, V).

20 g *p*-Chlorphenol werden in einer Flasche, die zirka sechs Liter faßt und zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, unter Umschütteln in Lösung gebracht. Hierauf bereitet man sich durch Eingießen von 70 cm³ Brom (zirka 9 Mole) in eine Lösung von 200 g Bromkalium in 500 cm³ Wasser eine Brombromkaliumlösung, die man auf einmal zur Chlorphenollösung zufügt. Anfangs fällt weißes Dibromchlorphenol aus, das erst nach längerem Stehen sich unter Aufnahme eines weiteren Bromatoms in das Ketobromid umwandelt. Da durch überschüssiges Brom die Farbe des Niederschlages verdeckt ist, nimmt man zu ihrer Feststellung etwas Substanz mit einem Glasstabe heraus und prüft, ob sie auch nach dem Verdampfen des Broms gelb bleibt. Es genügt, wenn man die Flasche unter Umschütteln drei Tage stehen läßt. Man saugt ab, wäscht, bis der Geruch nach Brom verschwunden ist, preßt das dunkelgelbe Ketobromid auf einem Tonteller ab und läßt an der Luft trocknen. Eine Probe der trockenen Substanz zersetzt sich beim Erhitzen in der Eprouvete unter Abspaltung von Bromdämpfen.

Reduktion des Ketobromids zu *o, o*-Dibrom-*p*-chlorphenol (I).

Einige Gramm des Ketobromids werden mit Alkohol erhitzt, starke, wässrige, schweflige Säure zugefügt und gekocht, bis Entfärbung eintritt und die Hauptmenge weiß wird. Das Reaktionsprodukt geht auf weiteren Alkoholzusatz in der Hitze in Lösung. Man gießt heiß durch ein Faltenfilter und fällt das Filtrat durch einen Überschuß kalten Wassers. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, in 20%iger Kalilauge gelöst, stark verdünnt, neuerlich filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die erhaltene weiße Substanz zeigt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 89°. Nach der in der vorhin beschriebenen Weise (p. 7) erfolgten Methylierung geht das Anisol bei 750 mm zwischen 266 und 270° unzersetzt über. Das krystallinisch erstarrte Destillat wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 74°. Mischschmelzpunkt mit reinem Dibrom-*p*-chloranisol vom F. P. 74° ergab keine Depression. Die bei der Reduktion des Dibromchlorphenolbroms (V) erhaltene Substanz ist also *o, o*-Dibrom-*p*-chlorphenol.

Tribrom-*p*-chlorphenol (1-Oxy-2, 3, 6-tribrom-4-chlorbenzol, VII).

Das auf dem Tonteller an der Luft getrocknete Ketobromid wird in einen weithalsigen Kolben gebracht, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und vorsichtig auf dem Drahtnetz unter ständigem Umschwenken allmählich solange erwärmt, bis die Sub-

stanz gerade zu einem gelben Öle zusammenschmilzt, das sich am Boden des Reaktionsgefäßes sammelt. Freies Brom darf dabei nicht entweichen. Man läßt nun erkalten, gießt die überstehende Schwefelsäure, die sich während der Reaktion grün und dann immer dunkler gefärbt hat, in kaltes Wasser ab, wäscht das inzwischen zu einem harten Kuchen erstarrte Reaktionsprodukt mehrmals mit Wasser nach, löst es in möglichst wenig heißen Alkohols auf und gießt die alkoholische Lösung unter Umrühren in kaltes Wasser. Man saugt ab, löst in 20%iger Lauge, verdünnt stark mit Wasser, gießt durch ein Faltenfilter und säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an. Das so behandelte Reaktionsprodukt ist noch immer stark verunreinigt. Man löst wiederum in heißem Alkohol und gießt unter gutem Umrühren in viel heißes Wasser. Die Substanz krystallisiert beim Erkalten in langen, dünnen Nadeln aus, die sich zu Klumpen zusammenballen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure wird schließlich die Mutterlauge farblos und man erhält ein rein weißes Produkt vom Schmelzpunkt 104°.

1. 3·980 *mg* Substanz lieferten 2·88 *mg* CO₂ und 0·26 *mg* H₂O.
2. 3·768 *mg* „ „ 2·836 *mg* Cl+Br.

Gefunden: 1. 19·73⁰/₀ C; 0·73⁰/₀ H.

2. 75·27⁰/₀ Cl+Br.

Berechnet für $C_8H_2OClBr_2$: 19·70% C; 0·55% H; 75·37% Cl+Br.

Für die Darstellung der im Folgenden beschriebenen Derivate konnte jedoch die nur einmal umkrystallisierte Substanz verwendet werden.

Oxydation des Tribrom-*p*-chlorphenols zu Tribromchinon.

10 g Tribrom-*p*-chlorphenol werden in 30 cm³ rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Substanz löst sich sofort mit roter Farbe in der Säure, ohne daß eine wesentliche Erwärmung eintritt. Man gießt unter Umrühren in zirka 300 cm³ kalten Wassers. Das Tribromchinon scheidet sich sofort als gelber, flockiger Niederschlag ab, wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Man erhält goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 149°. Sarauw¹ gibt den Schmelzpunkt des aus Tribromhydrochinon durch Oxydation mit Eisenchlorid gewonnenen Tribromchinons mit 147° an. Die Analysen ergaben:

- [illegible]

¹ A. a. O.

² H. Emde, Ch. Ztg. 1911, 35, 450 ff.

Gefunden: 1. 69·98% Br.

2. 69·71% Br.

Berechnet für $C_6HO_2Br_3$: 69·57% Br.

Tribrom-*p*-chloranisol (1-Methoxy-2, 3, 6-tribrom-4-chlorbenzol).

Das nach dem ersten Umkrystallisieren gewonnene Tribrom-*p*-chlorphenol (VII) wird in der üblichen Weise mit Kali und Dimethylsulfat methyliert. Das entstandene Anisol liefert, aus Alkohol umkrystallisiert, kurze, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 94° (korr.).

1. 0·2053 g Substanz lieferten 0·1661 g CO_2 und 0·0215 g H_2O .

2. 0·2388 g „ „ nach Zeisel 0·1443 g AgJ.

3. 0·3504 g „ „ „ 0·2049 g AgJ.

Gefunden: 1. 22·07% C; 1·17% H.

2. 7·98% OCH_3 .

3. 7·73% OCH_3 .

Berechnet für $C_7H_4OClBr_3$: 22·13% C; 1·05% H; 8·17% OCH_3 .

Tribrom-*p*-chlornitroanisol (1-Methoxy-2, 3, 6-tribrom-4-chlor-5-nitrobenzol).

10 g reinen Tribrom-*p*-chloranisols werden in mehreren Anteilen in 100 cm^3 rauchende Salpetersäure eingetragen. Sollte Erwärmung eintreten, so kühlt man durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser. Sobald die ganze Substanz gelöst ist, gießt man die rot gefärbte Lösung in 300 cm^3 Eiswasser und rührt gut um. Es scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 120—121° (korr.) schmilzt. Die Analysen ergaben:

1. 10·635 mg Substanz lieferten 0·352 cm^3 N bei 718 mm und 15°.

2. 0·1703 g „ „ nach Zeisel 0·0980 g AgJ.

Gefunden: 1. 3·71% N.

2. 7·60% OCH_3 .

Berechnet für $C_7H_3O_3NClBr_3$: 3·3% N; 7·3% OCH_3 .

Tribrom-*p*-chlornitrophenol (1-Oxy-2, 3, 6-tribrom-4-chlor-5-nitrobenzol).

5 g des reinen Nitroanisols werden, wie bei der Darstellung des Dibrom-*p*-chlordinitrophenols (p. 8) beschrieben wurde, mit Eisessig und rauchender Bromwasserstoffsäure entmethyliert. Jedoch sind 30 cm^3 Eisessig und dreimal je 6 cm^3 Bromwasserstoffsäure zu verwenden und 1½ Stunden zu kochen. Dieses Anisol setzt

der Entmethylierung großen Widerstand entgegen, weshalb oft ein Teil der Substanz unverändert bleibt. Man gießt in Wasser, saugt ab und befreit das Reaktionsprodukt von unangegriffenem Ausgangsmaterial durch Extraktion mit warmer, verdünnter Kalilauge. Unangegriffenes Ausgangsmaterial bleibt am Filter zurück. Man säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an, saugt ab, krystallisiert aus verdünntem Alkohol um und erhält weiße Krystalle vom Schmelzpunkt $141-142^{\circ}$ (korr.). Dieses Nitrophenol liefert beim Übergießen mit Kalilauge ein in Wasser schwer lösliches, gelbes Kalisalz.

1. 4.122 mg Substanz lieferten 2.68 mg CO_2 und $0.20\text{ mg H}_2\text{O}$.
2. 5.72 mg " " " $0.164\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 733 mm und 18° .
3. 4.268 mg " " " $2.870\text{ mg Cl} + \text{Br}$.

Gefunden: 1. 17.73% C; 0.54% H.

2. 3.24% N.

3. 67.24% Cl + Br.

Berechnet für $\text{C}_6\text{HO}_3\text{NClBr}_3$: 17.54% C; 0.24% H; 3.42% N; 67.12% Cl + Br.

Benzoylderivat des Tribrom-*p*-chlorphenols.

Einige Gramme des einmal umkrystallisierten Phenols wurden in der üblichen Weise durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Kali in das Benzoylderivat übergeführt, welches bald in weißen Kügelchen fest ausfällt. Man krystallisiert aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 154° (korr.).

1. 0.2134 g Substanz lieferten 0.2609 g CO_2 und $0.0287\text{ g H}_2\text{O}$.
2. 3.915 mg " " " 4.85 mg CO_2 und $0.55\text{ mg H}_2\text{O}$.

Gefunden: 1. 33.34% C; 1.51% H.

2. 33.79% C; 1.57% H.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_2\text{ClBr}_3$: 33.23% C; 1.28% H.

o, *o*-Dijod-*p*-chlorphenol(1-Oxy-2, 6-dijod-4-chlorbenzol) (II).

Man löst 9 g Ätznatron in 80 cm^3 Wasser, fügt dann 10 g *p*-Chlorphenol dazu und verdünnt nach erfolgter Lösung auf 200 cm^3 . Außerdem stellt man sich eine Lösung von 50 g Jodkalium in 50 cm^3 Wasser her und trägt 51 g Jod in dieselbe ein. Nach vollständiger Lösung des Jods verdünnt man auf 100 cm^3 und versetzt die alkalische Chlorphenollösung unter stetem Umschwenken in mehreren Anteilen mit der Jodjodkaliumlösung. Man läßt fünf Minuten stehen, gießt das Reaktionsgemisch in wässrige, schweflige Säure, saugt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, mit Wasser und krystallisiert aus wenig Eisessig um. Die Substanz wird nach dem Absaugen mit Wasser nachgewaschen und über Schwefelsäure und eventuell über Ätzkali im Vakuum getrocknet. Die stets etwas rosa

gefärbten Krystalle schmelzen bei 109° (korr.). Die Analysen ergaben:

- [illegible]

Gefunden: 1. 66·77⁰/₀ J.

2. 66.58% J; 9.58% Cl.

Berechnet für $C_8H_3OClJ_2$: 66.74% J; 9.35% Cl.

***o, o*-Dijod-*p*-chloranisol (1-Methoxy-2, 6-dijod-4-chlorbenzol).**

Man löst das rohe Dijod-*p*-chlorphenol in Kalilauge und methyliert es durch Schütteln mit Dimethylsulfat in der üblichen Weise. Da die Reaktion unter starker Erwärmung vor sich geht, muß unter der Wasserleitung gut gekühlt werden. Das Reaktionsprodukt wird aus wenig Alkohol umkrystallisiert und liefert noch immer schwach rosa gefärbte Krystalle vom Schmelzpunkt 79° (korr.). Die Analysen ergaben:

1. 0.2328 g Substanz lieferten nach Zeisel 0.1349 g AgJ.
2. 0.3465 g " " " " 0.1986 g AgJ.

Gefunden: 1. 7.66% OCH_3 .

2. 7.57% OCH_3 .

Berechnet für $C_7H_5OClJ_2$: 7.86% OCH_3 .

Über die Krystallform dieser Substanz teilt Herr Doktor C. Hlawatsch folgendes mit:

Schwach rötlichgelbe, nadelförmige Krystalle, nach einer Fläche etwas abgeplattet. Durch diese Fläche gesehen, zeigen die Krystalle bei gekreuzten Nicols bei mittelstarker Doppelbrechung eine Auslöschungsrichtung α , die mit der Längsrichtung einen Winkel von zirka 27° bilden. Aus Alkohol am Objektträger umkrystallisiert, bekommt man flache Nadeln, die Durchkreuzungszwillinge sind. Aus reinem Alkohol erhält man beim Abkühlen der heißgesättigten Lösung lange, spießige Krystalle mit undeutlichen Endflächen, die c (001) entsprechen. Bei Zusatz von sehr wenig Wasser bekommt man bessere Krystalle, fast stets Zwillinge nach (100), meist mit einem stumpfen, einspringenden Winkel am Ende, der von den Flächen (okl) gebildet wird, seltener tritt ($\bar{1}01$) allein an den Enden auf und bildet dann einen ausspringenden Winkel. Die Flächen q sind meist gebogen und geben Reflexzüge, die zwischen (011) und (021) liegen, ohne diese beiden Positionen zu erreichen, im Mittel entsprechen sie (032).

Da außer der sehr kleinen, aber ziemlich gut spiegelnden Fläche α (101) und den runden Flächen keine zur Rechnung geeignete Fläche beobachtet wurde, ist das Axenverhältnis noch nicht ganz sichergestellt. Die Prismenflächen geben meist recht gute Resultate und wurde daher das Axenverhältnis so erhalten, daß aus den Klinodomen nur der Winkel β berechnet wurde.

In der Prismenzone treten die Flächen b (010), a (100), m (110), n (210) und l (130) auf. n vielfach nur auf einer Seite des Krystalles.

Die Messungsergebnisse selbst werden später im Zusammenhang mit anderen Halogenderivaten des Anisols publiziert werden. Auffallend ist die Verschiedenheit der Form gegen die entsprechende Br-Verbindung.

Krystallsystem: monoklin, wahrscheinlich domatisch.

$$a:b:c = 0.9237:1:0.5539, \beta = 96^\circ 11\frac{1}{3}'.$$

Spaltbar vollkommen nach b und a ; unvollkommen, aber durch Risse erkennbar, nach c und d .

Durch Spaltblättchen nach d erblickt man im konvergenten Lichte eine spitze, negative Bissectrix in der Symmetrieebene, $2E$ ungefähr 45° .

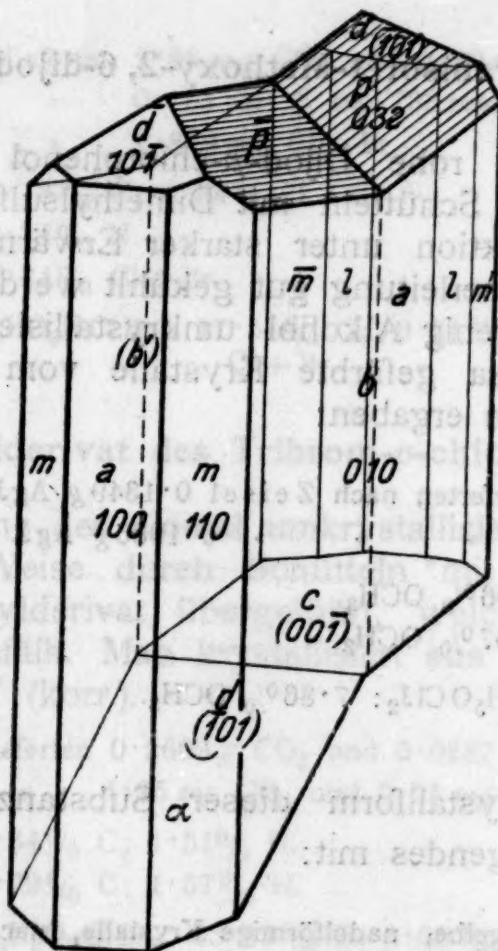


Fig. 1.

o, o-Dijod-*p*-chloranisol.

Die Zeichnung Fig. 1 stellt einen Zwillingskrystall vor, dessen unteres Ende bei einem Individuum nach c , beim zweiten nach d gebrochen ist, was man häufig beobachten kann. Die runden Flächen q sind schraffiert und als 032 gezeichnet.

2, 4, 6-Trijodanisol (1-Methoxy-2, 4, 6-trijodbenzol).

Das zur Darstellung des Trijodanisols verwendete Trijodphenol wurde gewonnen, indem 5 g Phenol in einer 10%igen Lösung von 7 g Ätznatron nach vorheriger Verdünnung auf 500 cm^3 mit einer Lösung von 41 g Jod in 40 g Jodkalium, die in 50 cm^3 Wasser gelöst waren, unter Umschütteln in mehreren Anteilen versetzt wurden. Nachdem die ganze Jodjodkaliumlösung zugefügt worden war, wurde das Gemisch nach einigen Minuten in schweflige Säure

eingegossen, abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Ein aus Eisessig umkrystallisierter Teil zeigte den Schmelzpunkt 160° (korr.).¹ Der Rest wurde roh in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat in einer Stöpselflasche geschüttelt. Nach einiger Zeit, während welcher unter der Wasserleitung gut gekühlt wird, scheidet sich das Trijodanisol krystallinisch ab. Man fügt Kalilauge dazu, läßt absitzen, dekantiert, verdünnt mit Wasser, saugt ab, wäscht gut mit Wasser nach und krystallisiert aus wenig Alkohol um. Man erhält farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 99° (korr.), der genau mit dem in der Literatur angegebenen übereinstimmt.²

1. 0.3587 g Substanz lieferten nach Zeisel 0.1722 g AgJ.

2. 0.1201 g. in 2.5 ml. 95% ethanol Baubigny und Chavanne 0.1737 g AgJ.

Gefunden: 1. 6.34% OCH_3 .

2. 78.18% J.

Berechnet für $C_7H_5OJ_3$: 6·38% OCH_3 ; 78·38% J.

Über die Krystallform dieser Substanz teilt Herr Doktor C. Hlawatsch folgendes mit:

Sehr schwach gelbliche, flache Nadeln mit ziemlich hoher Doppelbrechung, in der Längsrichtung liegt α , auf der breiten Fläche scheint eine stumpfe Bissectrix oder die optische Normale senkrecht zu stehen, wahrscheinlich ist α spitze Bissectrix. Die Endung wird meist von einem gerundeten Flächenpaar gebildet oder von der Symmetrieebene nebst einer Pyramiden- oder Domenfläche, bei fast jedem Krystall eine andere und wegen der Kleinheit schlecht meßbar. Die Orthodomen 001, 101 und $\bar{1}01$ bilden die Längszone und ist in derselben eine große Winkelähnlichkeit mit der entsprechenden Tribromverbindung (vgl. Kohn und Fink, Monatsh. f. Chem. 44, 1923, p. 193) festzustellen. Eine Bestimmung des Verhältnisses a , beziehungsweise $c:b$ war daher nicht möglich, $a:c = p_0 = 1.5200$. $\mu = 87^\circ - 10 = 180 - \beta$. Eine genauere Angabe der Winkel wird in einer selbständigen Arbeit, zusammengestellt mit anderen Halogensubstitutionsprodukten, erfolgen.

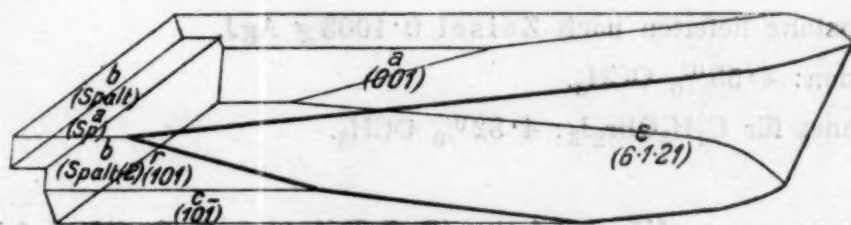


Fig. 2.

Trijodanisol.

Fig. 2 gibt den häufigsten Typus mit den gerundeten Flächen wieder. Da die anderen Endflächen stets nur mit einer Fläche an einem Ende auftreten, sind die Krystalle der monoklin-domatischen Klasse zuzuzählen.

Spaltbar nach a (001) und b (010).

¹ Beilsteins Handbuch gibt den Schmelzpunkt mit 156° an.

² Brenans (Bull. [3], 25, 820) gibt für sein, durch Einwirkung von Jodmethyl auf Trijodphenol gewonnenes Trijodanisol den Schmelzpunkt 98—99° an.

3, 5-Dibrom-2, 4, 6-trijodphenol (1-Oxy-2, 4, 6-trijod-3, 5-dibrombenzol, XI).

10 g 3, 5-Dibromphenol werden in einer 10%igen Natronlauge (14 g Ätznatron in 126 cm³ Wasser) gelöst und die Flüssigkeit sodann verdünnt. Außerdem bereitet man sich eine Lösung von 31 g Jodkalium in 31 cm³ Wasser, trägt 32 g Jod ein, verdünnt auf 100 cm³ und fügt diese Jodjodkaliumlösung zur alkalischen Phenollösung in mehreren Anteilen unter Umschwenken. Man läßt einige Minuten stehen, gießt in wässrige, schweflige Säure, saugt ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisiert aus Eisessig um. Man erhält weiße Krystallnadeln, welche sich vakuumtrocken bei 180° unter Jodabspaltung zu zersetzen beginnen und schließlich bei 199° schmelzen.

1. 0·1292 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne 0·1445 g AgJ und 0·0772 g AgBr.

2. 0·1161 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne 0·1309 g AgJ und 0·0703 g AgBr.

Gefunden: 1. 60·46% J; 25·43% Br.

2. 60·95% J; 25·77% Br.

Berechnet für C₆HOB₂J₃: 60·46% J; 25·41% Br.

3, 5-Dibromtrijodanisol (1-Methoxy-2, 4, 6-trijod-3, 5-dibrombenzol).

Man löst das eben beschriebene, noch rohe Bromjodphenol in 20%iger Kalilauge und schüttelt einige Zeit in der üblichen Weise mit Dimethylsulfat. Man saugt das abgeschiedene Anisol ab, wäscht es mit Wasser und krystallisiert es aus Eisessig um. Schmelzpunkt 202—205° unter geringer Zersetzung. Die Analyse ergab:

0·2911 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·1003 g AgJ.

Gefunden: 4·55% OCH₃.

Berechnet für C₇H₃OB₂J₃: 4·82% OCH₃.

m, m-Dibrom-*m, m*-dijodchinon (3, 5-Dibrom-2, 6-dijodchinon, XII).

4 g trockenen 3, 5-Dibromtrijodphenols werden in 30 cm³ rauchende Salpetersäure in mehreren Anteilen unter Umschütteln eingetragen, wobei nur geringe Erwärmung eintritt. Man gießt in Eiswasser und krystallisiert aus Eisessig um. Die Analysen ergaben:

1. 0·1242 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne 0·1123 g AgJ und 0·0896 g AgBr.

2. 0·1306 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne 0·1185 g AgJ und 0·0936 g AgBr.

Gefunden: 1. 48·87% J; 30·70% Br.

2. 49·05% J; 30·5% Br.

Berechnet für $C_6O_2Br_2I_2$: 49·02% J; 30·9% Br.

In der Anhäufung erscheint die Substanz rotgelb; unter dem Mikroskop erweisen sich aber die Krystalle als goldglänzende Blättchen. Sie schmelzen über 260° unter Zersetzung.

Einwirkung von Kaliumpersulfat und Soda auf *o, o*-Dijod-*p*-chlorphenol und 2, 4, 6-Trijod-3, 5-dibromphenol.

Diese Reaktionen wurden in der gleichen Weise ausgeführt, wie es Vortmann¹ für die Darstellung des Lautemann'schen Rots angegeben hat. Man erhält unter Jodabscheidung grauviolette, amorphe Substanzen.

¹ Ber. 56, 246.



Moleküle Bromwasserstoff das symmetrische Diformyl-*o*-oxybenzylhydrazin (II). Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf dasselbe Benzylbromid (I) wie auch auf das *p*-Isomer (II) entstehen das

XIV. Mitteilung: Moritz Kohn und Arthur Rosenfeld, Neue Beobachtungen über Halogenphenole.

Monatshefte 44, 113 (1923).

Monatshefte 43, 211 (1922).

Kohn, von dem die Bezeichnung „Pseudophenole“ stammt, hat diese als zurückgezogen (Ber. 49, 3167), weil die Eigenschaften dieser Körper nicht mit den von Hantzsch (Ber. 38, 996) für die Verwahrung des Präfixes „Pseudo-“ geltenden Grundsätzen übereinstimmen. Auf Anregung von E. Jarek (Ber. 39, 3168) hat er für sie nun den Namen „Kryptophenole“ eingeführt.

3, 5-Dibrom-2, 4, 6-trijodphenol, 1. 30-35° Schmelzpunkt, 1. 30-35° Schmelzpunkt, 1. 30-35° Schmelzpunkt.

Man erhält unter Jodscheidung granuliertes, wie es Vorläufer für die Darstellung des Laubmannschen Rots angegeben hat. Man erhält unter Jodscheidung granuliertes, wie es Vorläufer für die Darstellung des Laubmannschen Rots angegeben hat. Man erhält unter Jodscheidung granuliertes, wie es Vorläufer für die Darstellung des Laubmannschen Rots angegeben hat.

3, 5-Dibrom-2, 4, 6-trijodphenol, 1. 30-35° Schmelzpunkt, 1. 30-35° Schmelzpunkt, 1. 30-35° Schmelzpunkt.

3, 5-Dibrom-2, 4, 6-trijodphenol (1-Methoxy-2, 4, 6-trijod-3, 5-dibromphenol).

Man löst das oben beschriebene noch sehr Bromphenol in 20% iger Kalilauge und schüttelt einige Zeit in der üblichen Weise mit Dimethyläther. Man saugt das abgedampfte Anzeig, wäscht es mit Wasser und kristallisiert es aus Essig um. Schmelzpunkt 202-205° unter geringer Zersetzung. Die Analyse ergab:

0.2911 g Substanz lieferten nach Zerkleinern 0.1007 g Ag.
Gefunden: 4.55% OCH₃.
Berechnet für C₆H₂Br₂IO₃: 4.52% OCH₃.

3, 5-Dibrom-2, 4, 6-trijodphenol (3, 5-Dibrom-2, 4, 6-trijodphenol, XII).

4 g trockenen 3, 5-Dibromtrijodphenol werden in 30 cc rauchende Salpetersäure in mehreren Anteilen unter Umschütteln eingetragen, wobei nur geringe Erwärmung eintritt. Man gießt in Eiswasser und kristallisiert aus Essig um. Die Analyse ergab:

0.2911 g Substanz lieferten nach Zerkleinern 0.1007 g Ag.
Gefunden: 4.55% OCH₃.
Berechnet für C₆H₂Br₂IO₃: 4.52% OCH₃.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Pseudophenole

XV. Mitteilung über Bromphenole¹

Von

Moritz Kohn und Arthur Rosenfeld

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

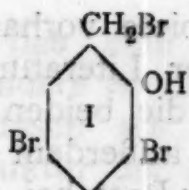
(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1925)

In der vierten Abhandlung ist über die Beweglichkeit der Halogenatome im Dibrom-*o*-oxybenzylbromid (I) von dem einen von uns in Gemeinschaft mit M. Jawetz², in der fünften Abhandlung über die Beweglichkeit der Halogenatome im Dibrom-*p*-oxybenzylbromid (II) von dem einen von uns in Gemeinschaft mit J. Wiesen³ Mitteilung gemacht worden.

Wir haben unterdessen unsere Untersuchungen über die genannten Pseudophenole fortgesetzt.

Bei der Einwirkung von Hydrazin auf das Dibrom-*o*-oxybenzylbromid (I) erhält man durch Umsetzung zweier Moleküle des Kryptophenols⁴ mit einem Molekül Hydrazin durch Austritt zweier



Moleküle Bromwasserstoff das symmetrische Bisdibrom-*o*-oxybenzylhydrazin (III). Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf dasselbe Benzylbromid (I), wie auch auf das *p*-Isomer (II) entstehen das

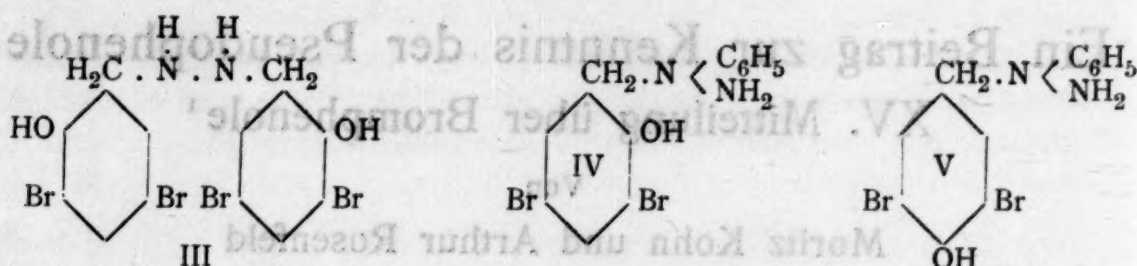
¹ XIV. Mitteilung: Moritz Kohn und Arthur Rosenfeld, Neue Beobachtungen über Halogenphenole.

² Monatshefte 44, 183 (1923).

³ Monatshefte 45, 251 (1924).

⁴ Auwers, von dem die Bezeichnung »Pseudophenole« stammt, hat diese später zurückgezogen (Ber. 39, 3167), weil die Eigenschaften dieser Körper nicht mit den von Hantzsch (Ber. 38, 998) für die Verwendung des Präfixes »Pseudo-« aufgestellten Grundsätzen übereinstimmten. Auf Anregung von P. Jacobson (Ber. 39, 3168) hat er für sie nun den Namen »Kryptophenole« eingeführt.

Dibrom-*o*-oxybenzylphenylhydrazin (IV) sowie das Dibrom-*p*-oxybenzylphenylhydrazin (V).



Da das Studium der Einwirkung von einfachen Halogenverbindungen auf Phenylhydrazin ergeben hat, daß stets asymmetrische Phenylhydrazine entstehen, sind wir genötigt, unseren Phenylhydrazinen ebenfalls die asymmetrische Struktur zuzuerkennen.

Wir haben ferner Versuche über die Einwirkung von salpetriger Säure auf die beiden Kryptophenole (I, II) ausgeführt.

Th. Zincke¹ hat in einer langen Reihe von Abhandlungen in Gemeinschaft mit seinen Schülern mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure in Eisessiglösung auf verschiedene Bromphenole *o*-ständige Bromatome gegen die Nitrogruppe ausgetauscht werden können. Später haben sich Raiford und Heyl² mit dem Studium der Einwirkung von salpetriger Säure auf Bromphenole beschäftigt. Diese Autoren haben Zinckes Angaben voll- auf bestätigt, haben sie aber doch durch den wichtigen Nachweis erweitert, daß auch ein zum Hydroxyl *p*-ständiges Bromatom durch die Nitrogruppe austauschbar ist.

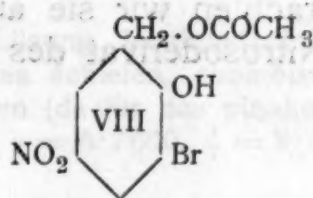
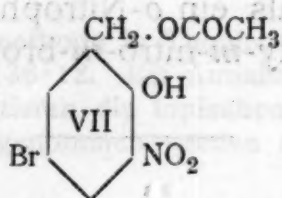
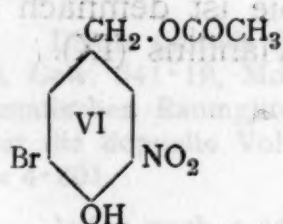
Trotz des erwähnten, auf diesem Gebiete vorhandenen reichen Beobachtungsmateriales haben wir aus der Literatur über die Einwirkung von Nitrit in Eisessiglösung auf die beiden Benzylbromide (I, II) nichts entnehmen können. Da es außerdem völlig ungewiß erscheinen mußte, wie sich der $-\text{CH}_2\text{Br}$ -Rest bei dieser Reaktion verhalten wird, haben wir Versuche auf diesem Gebiete für wünschenswert gehalten.

Wir haben festgestellt, daß bei der Einwirkung von Kaliumnitrit in Eisessiglösung auf die *p*-Verbindung (II) ein durchaus einheitliches Produkt entsteht, während bei der *o*-Verbindung (I) ein Gemisch zweier Substanzen erhalten wird. Wir hielten letzteres ursprünglich auch für einheitlich und haben uns erst später vom Gegenteil überzeugt. Die Trennung dieses Gemisches hat uns wohl viel Mühe gemacht und große Substanzmengen erfordert, aber doch schließlich dazu geführt, ein einfaches, gut reproduzierbares

¹ Journal f. pr. Ch. 61, 561 (1900). (Erste Abhandlung über diesen Gegenstand.)

² Am. 43, 393 (1910); Zentr. 1910, II, 153; Am. 44, 209; Zentr. 1910, II, 1216.

Trennungsverfahren auszuarbeiten, wie im experimentellen Teile des näheren ausgeführt ist. Die vollständigen Analysen der einheitlichen *p*-Verbindung haben Zahlen geliefert, aus denen hervorgeht, daß ein am Benzolkern haftendes Bromatom gegen die Nitrogruppe ausgetauscht worden ist, während das aliphatisch gebundene Bromatom mit dem aus dem Kaliumnitrit und dem Eisessig entstandenen Kaliumazetat unter Bildung des Benzylazetats neben Bromkalium reagiert hat, so daß das 1-Azetat des 5-Brom-3-nitro-4-oxy-1-oxymethylbenzols (VI) aus der Reaktion hervorgegangen ist. Aber auch die Analysen und die Eigenschaften der beiden Reaktionsprodukte aus dem Dibrom-*o*-oxybenzylbromid (I) lassen keinen Zweifel, daß auch hier zwei derartige isomere Azetate entstanden sind. Die beiden Isomeren können sich in ihrer Struktur nur dadurch voneinander unterscheiden, daß bei dem einen das zur Hydroxylgruppe *o*-ständige, bei dem anderen das zur Hydroxylgruppe *p*-ständige Bromatom durch die Nitrogruppe ausgetauscht worden ist. In dem einen Falle muß das 1-Azetat des 5-Brom-3-nitro-2-oxy-1-oxymethylbenzols (VII), in dem anderen Falle das 1-Azetat des 3-Brom-5-nitro-2-oxy-1-oxymethylbenzols (VIII) vorliegen.



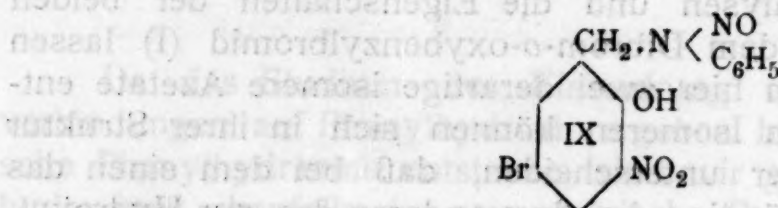
Da nun das eine der beiden Isomeren gelb gefärbt ist, während das andere weiß ist und bekanntlich die *o*-Nitrophenole gelb sind, müssen wir dem gelben Isomer vom Schmelzpunkt 134.5° die Struktur der *o*-Nitroverbindung (VII), dem weißen vom Schmelzpunkt 132° die der *p*-Nitroverbindung (VIII) zuschreiben. Die Feststellung, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dibrom-*o*-oxybenzylbromid (I) zwei isomere Nitrokörper entstanden sind, steht übrigens im besten Einklange mit den vorher (p. 2) erwähnten Beobachtungen von Raiford und Heyl, nach denen auch das zum Hydroxyl *p*-ständige Bromatom durch die Nitrogruppe ausgetauscht werden kann.

Das aus dem Dibrom-*p*-oxybenzylbromid (II) durch Einwirkung von Kaliumnitrit und Eisessig entstandene Reaktionsprodukt (VI) war bereits vollständig analysiert und seine Struktur von uns aufgeklärt, als wir beim Studium der einschlägigen Literatur bemerkt hatten, daß es schon früher von Auwers¹, allerdings auf wesentlich umständlicherem Wege, dargestellt worden ist. Er hat nämlich den

¹ Ann. 344, 266.

von Stoermer und Behn¹ beschriebenen *m*-Nitro-*p*-oxybenzylalkohol bromiert und das Reaktionsprodukt azetyliert.

Ferner haben wir auch das von Auwers und Büttner² durch Einwirkung von Anilin auf das Dibrom-*o*-oxybenzylbromid (I) erhaltene Produkt, das Dibrom-*o*-oxybenzylanilin, in Eisessiglösung mit Kaliumnitrit in Reaktion gebracht. Die vollständigen Analysen des hiebei entstandenen Körpers lehren, daß hier ebenfalls ein Kernbromatom durch die Nitrogruppe



ausgetauscht worden ist, während gleichzeitig bei dem am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatom Ersatz durch die Nitrosogruppe erfolgt ist.

Mit Rücksicht darauf, daß diese Substanz die gelbe Farbe der *o*-Nitrophenole besitzt und das einzige Reaktionsprodukt darstellt, betrachten wir sie auch als ein *o*-Nitrophenol. Sie ist demnach das *N*-Nitrosoderivat des *o*-Oxy-*m*-nitro-*m*-brombenzylanilins (IX).

m, m-Dibrom-*o*-oxybenzylbromid (I).

Für die Darstellung dieses Präparates haben wir die Vorschrift von Auwers³ benutzt. Der noch heiße, flüssige Inhalt des Bromierungskolbens wird vorteilhaft in eine trockene Porzellanschale gegossen, die man über Nacht unter dem Abzuge offen stehen läßt, wobei das Reaktionsprodukt krystallinisch erstarrt. Zum Umkrystallisieren größerer Mengen haben wir es jedoch vorgezogen, statt des von Auwers empfohlenen Ligroins, um mit kleineren Flüssigkeitsmengen das Auslangen zu finden, das Rohprodukt in Benzol zu lösen, durch ein Faltenfilter zu gießen und mit Petroläther (K. P. 50—70°) zu fällen. Die Substanz wird mit Petroläther gewaschen und zeigt nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 115—118° (korr.)⁴.

Will man kleinere Mengen ganz rein haben, so krystallisiert man das so erhaltene Präparat aus sehr wenig Benzol um. Bei

¹ Ber. 34, 2458.

² Ann. 302, 149.

³ Ann. 344, 342.

⁴ Auwers und Schröter (a. a. O.) geben den Schmelzpunkt 116 bis 118° an.

ruhigem Stehen schießen prachtvolle, große Krystalle vom Schmelzpunkt 117—118° (korr.) an.

Herr Dr. C. Hlawatsch teilt über deren Form folgendes mit:

Bei langsamem Abkühlen einer warmen Lösung in Benzol erhält man farblose, bisweilen durch Oxydation schwach bräunliche Nadeln von starker Doppelbrechung, mit a' in der Längsrichtung. Spaltblättchen nach einer ungefähr senkrecht zu letzterer stehenden Fläche ($c=001$) lassen eine spitze Bisektrix α erkennen, die nicht senkrecht auf die Spaltfläche steht. Die Achsenebene liegt im spitzen Prismenwinkel (also $\perp 010$). Der Achsenwinkel $2E$ beträgt zirka 50°. (Mittels Bertrand'schen Mikrometerokulars beiläufig bestimmt).

Daraus ist bereits auf die Zugehörigkeit zum monoklinen System zu schließen, was durch die Messung bestätigt wurde. Leider gestatten die Krystalle keine sehr genaue Messung, da namentlich die Prismenwinkel häufig durch Vicinale ersetzt sind und nicht genau in der Zone liegen. Die Krystalle laufen demgemäß auch meist etwas spitz zu.

Meistens sind sie Zwillinge nach (100), wobei aber häufig das eine Individuum kleiner entwickelt ist und z. B. die Flächen c und p nicht erkennen läßt, welche am Hauptindividuum auftreten; nicht selten fehlen jedoch diese Flächen ganz, so daß eine disymmetrische Endung vorgetäuscht wird, der monokline Charakter gibt sich aber in der Verschiedenheit des Winkels φ bei Prisma und Pyramide zu erkennen.

Achsensystem: $a:b:c = 0.79994:1:0.56812$, $\beta = 96^\circ 58' 52''$, $p_0 = 0.71020$, $q_0 = 0.56391$.

Dichte (mittels Schwebemethode in Thoulet'scher Lösung bestimmt) 2.5066, Mol. Gew. 341.19, Mol. Vol. 136.12. Bei Annahme eines schiefen, rhombischen, prismatischen Raumgitters resultieren die topischen Achsen (da für das pinakoidale Gitter die doppelte Volumzahl genommen werden muß): $\chi = 6.7600$, $\psi = 8.4572$, $\omega = 4.801$.

Außer nach c scheinen die Krystalle nach m spaltbar zu sein.

Winkeltabelle.

Ebe	Symb.	Anz.	gemessen		berechnet	
			φ	ρ	φ	ρ
b	010	2	0° 38'	90° 08'	0°	90°
m	110	56	51 34.3	89 48.5	51 33	90
p	111	10	55 36	45 24.4	55 51.8	45 21.2
o	$\bar{1}11$	34	46 21.9	39 35.3	46 13.8	39 23.7
c	001	7	88 31.7	6 48.9	90	6 58' 52"
d	011	2	10 36	30 26	12 07.8	30 09.8
δ	18	1	11 14	67 22	11 56	66 42.5
?	?	1	40 30	26 10		
?	?	1	93 27	59 53		

Berechnete Winkel an den Kanten:

$m:c$	84 32' 17"	$p:o$	49 34.3
$p:p'$	47 03.6	$o:c$	52 24.3
$o:o'$	52 05	$p:c$	49 43.5
$d:d'$	58 50.2	$p:o'$	8 47.9
$d:m$	67 08.9	$p:c$	58 15' 45"
$p:m$	44 48.6	$o:c$	45 07.5
$o:m''$	50 48.6		

Fig. 1 gibt ein schematisches Bild eines Zwillings mit ungleicher Entwicklung der beiden Individuen.

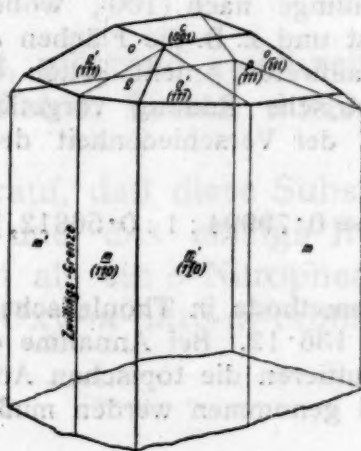


Fig. 1.

m, m -Dibrom- o -oxybenzylbromid.

Zu den folgenden Umsetzungen konnte aber die, wie vorhin beschrieben wurde, aus Benzol-Petroläther krystallisierte Substanz ohneweiters direkt verwendet werden.

Symmetrisches Bisdibrom- o -oxybenzylhydrazin (III).

10 g Dibrom- o -oxybenzylbromid (I) werden in 100 cm^3 Äther gelöst und die Lösung zur Entfernung einer geringen bräunlichen Verunreinigung durch ein Faltenfilter gegossen. Die klare Flüssigkeit wird mit 6 g Hydrazinhydrat tropfenweise unter Umschwenken versetzt. Jeder Tropfen fällt einen weißen, flockigen Niederschlag. Gegen Ende der Reaktion tritt geringe Erwärmung ein, man braucht jedoch nicht zu kühlen, sondern läßt eine halbe Stunde ruhig stehen. Erst dann verjagt man den Äther möglichst vollständig und digeriert zur Entfernung des mitausgefallenen bromwasserstoffsäuren Hydrazins den festen Rückstand in einer Reibschale gründlich mit Wasser. Mitunter ist die Substanz zunächst ölig, wird aber beim Verreiben mit Wasser bald fest. Man saugt ab, wäscht mehrmals mit Wasser nach, trocknet und krystallisiert aus Alkohol um. Nach

dem zweiten Umkrystallisieren ist die Mütterlauge bereits farblos und die stark lichtbrechenden Krystallblättchen zeigen den Schmelzpunkt 176° .

1. 0.2117 g Substanz lieferten 0.2320 g CO_2 und $0.0392\text{ g H}_2\text{O}$.
2. 4.488 mg " " 4.96 mg CO_2 " $0.95\text{ mg H}_2\text{O}$.
3. 0.1751 g " " $7.75\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 753 mm und 17° (über 33% iger KOH).
4. 7.995 mg " " $0.392\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 719 mm und 18° .
5. 5.126 mg " " $0.231\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 733 mm und 18° .
6. 0.1837 g " " nach Carius 0.2471 g AgBr .

Gefunden: 1. 29.89% C; 2.07% H;

2. 30.14% C; 2.37% H;

3. 5.16% N;

4. 5.44% N;

5. 5.10% N;

6. 57.24% Br.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_4$: 30.00% C; 2.14% H; 5.0% N; 57.14% Br.

Asymmetrisches Dibrom-*o*-oxybenzylphenylhydrazin (IV).

7 g Dibrom-*o*-oxybenzylbromid (I) werden in 100 cm^3 Äther gelöst und hierauf mit 5 g Phenylhydrazin, das mit dem doppelten Volumen Äthers verdünnt war, versetzt. Es fällt ein voluminöser, weißer Niederschlag aus, der bald zu einer weißen Masse erstarrt. Er wird abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und zur Entfernung des mitausgefallenen bromwasserstoffsäuren Phenylhydrazins in der Reibschale gründlich mit Wasser verrieben. Man saugt ab, wäscht gut mit Wasser nach und krystallisiert aus Alkohol oder Benzol um. Man erhält in ausgezeichneter Ausbeute feine, weiße Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 159° . Beim Behandeln mit starker Kalilauge scheidet sich das Kaliumsalz in glänzenden, farblosen Krystallen ab, in verdünnten Laugen hingegen ist die Substanz löslich und läßt sich durch Säuren wieder unverändert ausfällen. Man kann zu dieser Verbindung auch gelangen, wenn man bei der Reaktion statt des Äthers Benzol als Lösungsmittel verwendet. Die Analysen ergaben:

1. 0.2078 g Substanz lieferten 0.3192 g CO_2 und $0.0648\text{ g H}_2\text{O}$.
2. 0.2022 g " " 0.3117 g CO_2 " $0.0603\text{ g H}_2\text{O}$.
3. 0.1091 g " " $7.45\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 713 mm und 21° (über 33% iger KOH).
4. 0.1942 g " " nach Carius 0.1973 g AgBr .

Gefunden: 1. 41.9% C; 3.49% H;

2. 42.05% C; 3.34% H;

3. 7.55% N;

4. 43.24% Br.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{Br}_2$: 41.93% C; 3.23% H; 7.53% N; 43.01% Br.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Dibrom-*o*-oxybenzylbromid.

20 g Dibrom-*o*-oxybenzylbromid (I) werden in 200 cm³ Eisessig unter Erwärmen gelöst und auf einmal mit 20 g Kaliumnitrit in Stücken versetzt. Es tritt sofort unter Gelbfärbung lebhaftere Reaktion ein. Man stellt das Reaktionsgefäß auf einige Minuten in kaltes Wasser, um zu verhindern, daß die Einwirkung zu heftig vor sich geht. Dann läßt man das Gemisch unter häufigem Umschütteln bis zum völligen Erkalten stehen, was ungefähr zwei Stunden dauert. Nun schüttelt man um und gießt in mehreren Anteilen unter gutem Umrühren in zirka 800 cm³ kaltes Wasser. Es scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag ab, der abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen wird, bis er nicht mehr nach Eisessig riecht.

a) *o*-Isomer (gelb VII, schwer löslich in Alkohol).

Man trocknet im Vakuum über Schwefelsäure und krystallisiert erst dann mehrmals aus Alkohol um. Man erhält goldglänzende, blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt 134, 5° (korr.). Beim Übergießen mit starker Kalilauge bildet sich das hochrote Kaliumsalz, das in Wasser leicht löslich ist.

1. 20·690 mg Substanz lieferten 28·535 mg CO₂ und 4·920 mg H₂O.
2. 3·610 mg „ „ 4·91 mg CO₂ und 0·97 mg H₂O.
3. 6·828 mg „ „ 0·311 cm³ N bei 732 mm und 25°.
4. 5·993 mg „ „ 0·278 cm³ N bei 731 mm „ 24°.
5. 0·2000 g „ „ nach Carius 0·1293 g AgBr.

Gefunden: 1. 37·61% C; 2·66% H;

2. 37·09% C; 3·01% H;

3. 5·03% N;

4. 5·13% N;

5. 27·51% Br.

b) *p*-Isomer (weiß VIII, leicht löslich in Alkohol).

Die alkoholische Mutterlauge der vorhin beschriebenen Substanz wird mit einem Überschuß von Wasser versetzt, worauf sofort ein hellgelber Niederschlag ausfällt. Nach dem Absitzen wird er abgesaugt, in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst und bis zum Erkalten stehen gelassen, dann durch ein Faltenfilter gegossen und das Filtrat neuerlich mit Wasser versetzt, der Niederschlag abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure gut getrocknet. Nun krystallisiert man mehrmals aus Tetrachlorkohlenstoff um und erhält schließlich weiße, stark glänzende Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 132°. Der Mischschmelzpunkt dieser Substanz mit dem vorhin beschriebenen *o*-Isomer vom Schmelzpunkt 134·5° gibt

eine beträchtliche Depression. Beim Übergießen mit starker Kalilauge gibt das *p*-Isomer ein gelbes Kaliumsalz. Es empfiehlt sich, die Bestimmung des Schmelzpunktes dieser wie auch der vorhin beschriebenen Substanz im Schmelzpunktsröhrchen aus Jenaer Glas vorzunehmen, weil in denen aus gewöhnlichem Glase sich stets Kalium-, beziehungsweise Natriumsalz bildet, welches den Körper leicht verunreinigt und so den Schmelzpunkt drückt. Man erhält ungefähr drei Viertel an gelbem und ein Viertel von dem isomeren, weißen Azetat. Die Analysen des *p*-Isomers ergaben:

1. 0.2041 g Substanz lieferten 0.2768 g CO₂ und 0.0511 g H₂O.
2. 4.340 mg > > 5.995 mg CO₂ und 1.118 mg H₂O.
3. 3.268 mg > > 0.138 cm³ N bei 732 mm und 16°.
4. 8.470 mg > > 0.397 cm³ N bei 720 mm > 22°.
5. 10.370 mg > > 0.485 cm³ N bei 721 mm > 26°.
6. 3.576 mg > > 1.008 mg Br.

Gefunden: 1. 36.99% C; 2.80% H;

2. 37.67% C; 2.88% H;

3. 4.80% N;

4. 5.14% N;

5. 5.07% N;

6. 28.19% Br.

Berechnet für C₉H₈O₅NBr: 37.24% C; 2.76% H; 4.82% N; 27.60% Br.

Will man rasch das *p*-Isomer gewinnen, so kann man die Trennung der Isomere auch umgekehrt vornehmen, indem man das gelbe Rohprodukt aus der Einwirkung der salpetrigen Säure nicht aus Alkohol, sondern nach dem Trocknen gleich aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Das in diesem schwer lösliche *o*-Isomer (gelb) bleibt am Faltenfilter, aus dem es dann mittelst heißen Alkohols gewonnen werden kann, während das *p*-Isomer (weiß) aus dem Tetrachlorkohlenstoff nach etwa dreimaligem Umkrystallisieren rein erhalten wird.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure kann auch in der Kälte vorgenommen werden, doch muß man da mehrere Stunden, am besten über Nacht stehen lassen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dibrom-*o*-oxybenzyl-anilin.

3 g des Dibrom-*o*-oxybenzylanilins vom Schmelzpunkt 100 bis 101° (Auwers und Büttner geben den Schmelzpunkt mit 98 bis 99° an) werden mit 50 cm³ Eisessig bis zur Lösung erwärmt und dann 3 g Kaliumnitrit in Stücken hinzugefügt. Es tritt sofort unter Rotfärbung Reaktion ein. Schon nach kurzer Zeit beginnt sich das Gemisch zu trüben und die Reaktion läßt nach. Man gießt nach

dem Erkalten unter Umrühren in 200 cm^3 kaltes Wasser. Es scheidet sich ein schwefelgelber, flockiger Niederschlag ab, der aus Alkohol in sehr schönen, gelben, lanzettartigen Blättchen vom Schmelzpunkt $139-140^\circ$ (korr.) krystallisiert. Die Substanz liefert beim Übergießen mit Kalilauge ein feuerrotes Kaliumsalz, das in Wasser schwer löslich ist.

1. 0.2031 g Substanz lieferten 0.3287 g CO_2 und 0.0502 g H_2O .
2. 3.797 mg „ „ „ 6.210 mg CO_2 und 1.03 mg H_2O .
3. 10.585 mg „ „ „ 1.135 cm^3 N bei 720 mm und 18° .
4. 3.134 mg „ „ „ 0.319 cm^3 N bei 730 mm „ 16° .
5. 3.970 mg „ „ „ 0.910 mg Br.

Gefunden: 1. 44.14% C; 2.77% H;
 2. 44.60% C; 3.04% H;
 3. 11.92% N;
 4. 11.55% N;
 5. 22.92% Br.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}$: 44.32% C; 2.84% H; 11.93% N; 22.72% Br.

Asymmetrisches Dibrom-*p*-oxybenzylphenylhydrazin (V).

Das für die folgende Umsetzung benötigte Dibrom-*p*-oxybenzylbromid (II) wurde genau nach der bewährten Vorschrift von Auwers¹ dargestellt und konnte, wie auch dieser es empfiehlt, ohne weiteres roh verwendet werden.

20 g des Benzylbromids werden in 400 cm^3 Äther gelöst und 20 g Phenylhydrazin in kleineren Anteilen unter Umschütteln hinzugefügt. Die sich hierbei bildende weiße Masse wird abgesaugt, mit Äther gut nachgewaschen, um überschüssiges Phenylhydrazin zu entfernen, dann zur Befreiung von bromwasserstoffsäurem Phenylhydrazin in der Reibschale gründlich mit Wasser verrieben und neuerlich abgesaugt. Das Produkt wird mehrmals aus Alkohol — wenn nötig, unter Anwendung von Tierkohle — umkrystallisiert. Es liefert schöne, blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt 141° .

1. 20.590 mg Substanz lieferten 32.025 mg CO_2 und 6.090 mg H_2O .
2. 21.155 mg „ „ „ 32.730 mg CO_2 „ 6.095 mg H_2O .
3. 9.800 mg „ „ „ 0.715 cm^3 N bei 713 mm und 21° .
4. 4.166 mg „ „ „ 1.784 mg Br.

Gefunden: 1. 42.42% C; 3.31% H;

2. 42.20% C; 3.22% H;

3. 7.95% N;

4. 42.82% Br.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{Br}_2$: 41.93% C; 3.23% H; 7.53% N; 43.01% Br.

¹ Ber. 36, 1883 (1903).

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dibrom-*p*-oxybenzylbromid (II).

30 g des rohen Benzylbromids (siehe oben) werden in 300 cm³ Eisessig bis zur Lösung erwärmt und nun 30 g Kaliumnitrit in Stücken hinzugefügt. Es tritt sofort unter Dunkelfärbung lebhafte Reaktion ein. Man läßt unter Umschütteln langsam erkalten und gießt dann das Gemisch unter gutem Umrühren in mehreren Anteilen in zirka 1 l kalten Wassers. Nach wenigen Minuten scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag ab, der abgesaugt und sofort aus Alkohol umkrystallisiert wird. Nach mehrmaligem Umlösen erhält man gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 112—114° (korr.).¹ Die Schmelzpunktbestimmung erfolge im Röhrchen aus Jenaer Glas (siehe oben). In der Mutterlauge dieser Substanz konnte, der Theorie entsprechend, kein Isomer gefunden werden. Der Körper liefert, mit Kalilauge übergossen, ein rotes Kaliumsalz. Die Analysen ergaben:

1. 20·095 mg Substanz lieferten 27·785 mg CO₂ und 5·725 mg H₂O.
2. 0·3849 g » » 0·5290 g CO₂ und 0·1060 g H₂O.
3. 4·603 mg » » 6·305 mg CO₂ und 1·210 mg H₂O.
4. 4·332 mg » » 0·198 cm³ N bei 729 mm und 25°.
5. 4·704 mg » » 0·219 cm³ N bei 730 mm » 25°.
6. 0·1803 g » » nach Carius 0·1175 g AgBr.

Gefunden: 1. 37·71% C; 3·19% H;
 2. 37·48% C; 3·08% H;
 3. 37·36% C; 2·94% H;
 4. 5·02% N;
 5. 5·12% N;
 6. 27·73% Br.

Berechnet für C₉H₈O₅NBr: 37·24% C; 2·76% H; 4·82% N; 27·6% Br.

Herr Dr. C. Hlawatsch untersuchte auch diese Substanz und teilt darüber Folgendes mit:

Leider ergeben alle Krystallisationsversuche aus warmer, alkoholischer Lösung nur mangelhaft meßbare Krystalle, anscheinend aber zweierlei Modifikationen, von denen die eine (aus verdünnterer Lösung) nur einmal erhalten wurde. Es sind dies dünne gelbe Nadeln, begrenzt von Prismenflächen, deren eine Prismenkante von einer sehr schmalen Fläche (010) annähernd symmetrisch abgestumpft wird. Dieselbe bildet mit dem Prisma ungefähr 64°, die Reflexe erstrecken sich aber über Intervalle von mehr als 6°, so daß eine genauere Messung und eine Entscheidung über das Krystallsystem unmöglich ist. Die Kopffläche steht ungefähr senkrecht auf die Längsrichtung.

Die zweite, gewöhnlich erhaltene Modifikation bildet sehr dünne rechtwinklige Blättchen, durch die im konvergenten Lichte eine optische Normale oder eine stumpfe Bisektrix erkennbar ist, die anscheinend in einer zur Längsrichtung

¹ Auwers gibt den Schmelzpunkt 112—113° an (Ann. 344, 266).

senkrechten Ebene geneigt gegen die Blättchenebene liegt. Dies deutet auf monoklinen Charakter bei Längserstreckung nach der Orthodomenzone, was auch durch die Messung bestätigt wurde. Die Enden sind entweder nur von 010 gebildet oder von Flächen, die keinen brauchbaren Reflex gaben. Darum konnte nur das Verhältnis $c:a = 0.9019$, $\beta = 105.19'$ annähernd bestimmt werden. $a(100):c(001) = 74.41'$, $a:d(101) = 56.31.5$.

Die Krystalle sind sehr stark doppelbrechend, in der Längsrichtung liegt α' , Strahlen mit dieser Schwingungsrichtung werden schwächer (mit gelblichweißer Farbe) absorbiert, senkrecht dazu schwingende schwefelgelb.

Durch langsames Verdunsten erhält man spindelartige Krystalle mit gleicher optischer Orientierung wie die obigen.

Ob die erste und zweite Modifikation nur auf ungleiche Entwicklung von Zonen zurückführbar ist, läßt sich bei der schlechten Beschaffenheit des Krystalls nicht sagen, erscheint dem Untersucher aber unwahrscheinlich.

Es ist beabsichtigt, die im Vorangehenden beschriebenen, aus den Pseudophenolen darstellbaren Verbindungen zum Gegenstande weiterer Studien zu machen.